ORSAY
SÉRIE A,
N° D'ORDRE
213

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Denis Abel DEGRAS

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude des Interactions de
l'Oxyde de Carbone et des Métaux de Transition

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Décembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. SCHATZMAN — Président

CASTAING, DELCROIX — Examinateurs

GERMAIN, DEBIESSE — Invités

ORSAY
SÉRIE A,
N° D'ORDRE
213

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Denis Abel DEGRAS

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude des Interactions de
l'Oxyde de Carbone et des Métaux de Transition

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Décembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. SCHATZMAN — Président

CASTAING, DELCROIX — Examinateurs

GERMAIN, DEBIESSE — Invités

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544324_0021

REMERCIEMENTS -

Il m'est infiniment agréable de remercier tous ceux et toutes celles qui m'ont encouragé à entreprendre cette étude ou aidé de quelque manière à la mener à terme.

A Monsieur le Professeur SCHATZMAN qui a bien voulu lui étendre sa bienveillante sympathie va ma très sincère reconnaissance.

Monsieur le Professeur CASTAING, qui a dirigé ce travail, m'a prodigué conseils et suggestions tout au long de son déroulement. Son intérêt permanent a été pour moi le plus précieux des encouragements et la meilleure garantie de son avancement. Je lui en exprime ma très vive gratitude.

La considération accordée par Monsieur le Professeur DELCROIX à cette étude m'a puissamment aidé à la parfaire : je suis heureux de l'en remercier.

J'ai eu le privilège de bénéficier de l'intérêt de Monsieur le Professeur Jean-Eugène GERMAIN et de celui de Monsieur DEBIESSE, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay pour la conclusion de cette étude : je les en remercie très sincèrement.

Aussi au Commissariat à l'Energie Atomique, c'est à Monsieur le Professeur YVON et Monsieur BAÏSSAS, Directeurs, ainsi qu'à Monsieur WINTER, Chef des Services de Physique Appliquée, que je dois la possibilité matérielle d'avoir pu entreprendre et conduire à bonne fin ce travail. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma très sincère gratitude.

Messieurs LUTZ, TAILLET et MANUS se sont ingéniés à me faciliter cette tâche et à m'y encourager suffisamment pour que je leur en sois profondément reconnaissant.

Je n'omettrai pas d'évoquer les fructueuses discussions que j'ai eues avec mes collègues de la Section d'Etudes des Interactions Gaz-Solides, ce dont je les remercie sans réserves.

J'ai aussi plaisir à rendre hommage à Madame BARRIERE dont la patience et la compétence m'ont été inappréciables pour le manuscrit.

Je remercie enfin Monsieur SCHMOUCHKOVITCH et tout particulièrement Monsieur Henri ROUSSEAU à qui je dois une exceptionnelle assistance technique.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I. - Les interactions entre les gaz et les solides.

L'étude de ces interactions offre à la fois un très grand intérêt scientifique et un intérêt tout aussi considérable d'ordre pratique puisqu'elle évoque tour à tour la catalyse hétérogène, la corrosion, la conversion d'énergie et des applications nombreuses dans les domaines atomique, spatial, électronique et biologique.

Parmi ces interactions celles qui concernent les métaux de transition ont gardé une place de choix à cause de l'usage général qui est fait de ces matériaux et de leur position dans la classification périodique des éléments ; celles qui se rapportent à l'oxyde de carbone, toujours actuelles en catalyse hétérogène, pourraient, sur un plan général, paraître d'intérêt moins immédiatement convaincant que les interactions avec l'hydrogène, l'oxygène ou même l'azote, si l'on ne tenait compte des propriétés captivantes de CO, tantôt accepteur, tantôt donneur d'électrons, juste assez bien dimensionné et juste assez agressif pour permettre une étude approfondie des caractères de l'interaction gaz-métal, au-delà de l'adsorption physique.

Il est en effet usuel de considérer deux formes d'adsorption :

- la première, dite physique, met en jeu des forces de VAN DER WAALS et de dispersion et correspond à des énergies de liaison de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt,
- la seconde forme (ou chimisorption) est associée à des forces de covalence et ou ioniques (mise en commun et/ou transfert d'électrons), et correspond à des énergies de liaison de l'ordre du volt à quelques électron-volts. Notre travail se situe dans ce dernier cadre.

II. - La cinétique de capture

En cinétique de capture la relation la plus généralement adoptée pour représenter les résultats expérimentaux [1] [2] [3] [4] est celle d'ELOVICH qui peut se met-

tre sous la forme :

$$\frac{dn}{dt} = b\ e^{-cn} \qquad (1)$$

où n est la densité superficielle des molécules adsorbées et b et c des constantes dépendant respectivement de la pression en phase gazeuse et de l'énergie d'activation de l'adsorption. Cette relation (1) est tantôt interprétée comme le reflet d'interactions latérales de l'adsorbat, tantôt comme une hétérogénéité de surface, tantôt encore comme la conséquence de processus bimoléculaires où l'adsorbat contrôle la capture de nouvelles molécules au fur et à mesure de sa progression [4] .

Malgré son incontestable validité expérimentale, à l'équation d'ELOVICH ne correspond pas encore une théorie élémentaire de la capture : elle devrait faire intervenir un très grand nombre d'atomes et les calculs sont très rapidement inextricables actuellement. Il faut noter cependant que ZWANZIG [5] d'une part, Mc CAROLL et ERLICH [6] d'autre part ont traité ce problème dans l'approximation harmonique en mécanique classique en prenant un modèle unidimensionnel avec choc frontal de la particule incidente, le réseau solide étant pris à très basse température ($T \simeq 0$). La simplification du modèle, très instructif par ailleurs, reporte la difficulté sur la forme, la profondeur et leur évolution en fonction du temps, du puits de potentiel d'interaction entre les molécules du gaz et de la surface métallique. Enfin le coefficient de capture déduit de la théorie d'EYRING [7] [8] des "vitesses absolues" de réaction semble pouvoir donner seulement des bornes, à cause de l'éventail des possibilités laissées au "complexe activé" quant à sa mobilité. Pour CO par exemple, ce coefficient de capture s est compris entre 7.10^{-5} et 1 [9] .

III. - La dissociation gaz-métal

Le temps moyen de séjour d'une particule adsorbée sur une surface est [7] :

$$\tau = \frac{h}{kT}\ e^{\frac{\Delta F^*}{RT}} \qquad (2)$$

où h, k, R et T ont leur signification usuelle et ΔF^* est la variation d'énergie libre associée à la dissociation. On peut donc accélérer la dissociation soit en faisant croître T (dissociation thermique) soit en modifiant ΔF^*. Cela est en particulier possible en faisant interagir des électrons, des ions ou des photons avec la molécule adsorbée, toutes interactions qui peuvent l'exciter suffisamment pour que ΔF^* et τ soient considérablement réduits [10] [11] [12] . Nous montrons en annexe I que :

$$\Delta F^* = E - T\Delta S^* \qquad (3)$$

où E est l'énergie de liaison de la molécule adsorbée à la surface et ΔS^* la variation d'entropie correspondant au passage de l'état adsorbé à l'état qui précède immédiatement l'expansion du gaz libéré de la surface dans le volume qui lui est offert. On retrouve ainsi le

formalisme d'EYRING. Il est alors normal de trouver entre E et ΔS^* une corrélation qui résulte de l'équation (3) elle-même et cela est expérimentalement vérifié pourvu que l'intervalle de variation de T soit petit et que ΔF^* soit faiblement dépendant de T. Dans cette équation le premier membre est alors sensiblement constant et la température T du second membre est remplacée par $< T >$ pour l'intervalle considéré. Cette corrélation énergie-entropie n'est cependant pas unique à la précision expérimentale près : de nombreux auteurs ont signalé une relation analogue [13] [14] [15] [16] [17] [18] :

$$E - T_i \Delta S^* = \text{constante} \qquad (4)$$

où en général $T_i \gtrless < T >$, de telle sorte que la relation d'ARRHENIUS,

$$\tau = \tau_o e^{E/RT} \qquad (5)$$

pratiquement équivalente à (2) est telle que,

$$\tau_o = \tau'_o e^{-\frac{E}{RT_i}} \qquad (6)$$

Dans les expressions (5) et (6), τ_o et τ'_o sont homologues à des temps. D'autre part, T_i a été désigné par l'expression "température isocinétique" [18].

En pratique, pour plusieurs systèmes gaz-métal donnés où le métal reste le même, ou pour un même système gaz-métal pour lequel il existe une suite de valeurs de E, la représentation de $\log \tau_o$ en fonction de E donnerait une droite dont la pente est une mesure de T_i. Le premier cas est le cas classique en catalyse hétérogène où l'on étudie les propriétés d'un même catalyseur pour plusieurs sortes de réactions : une situation analogue est rencontrée dans le phénomène d'ionisation de surface des alcalins [19] [20]. Nous avons trouvé des exemples correspondant au second cas [21] [22], si bien qu'un très vieux débat [23] [24] sur la signification profonde de (4) ou des relations équivalentes nous paraissait reprendre quelque intérêt.

I. Les objectifs de notre étude

Dans ce travail nous considérons essentiellement à la température ambiante les interactions du gaz CO à très faible pression ($p < 10^{-4}$ Pascal $\simeq 7,5.10^{-7}$ mm Hg), avec des surfaces parfaitement nues [25] de CO, Ni, Pd, Nb, Mo et W.

Indépendamment de l'intérêt propre de CO que nous avons déjà évoqué, deux autres raisons suggéraient notre choix ; son adsorption se produit sans dissociation de la molécule [26], et, dans les systèmes à très basse pression, c'est en général la composante dominante du gaz résiduel, de telle sorte que nous étions assurés de réduire considérablement la pollution du gaz d'épreuve.

Le choix des six métaux de transition énumérés résulte de la recherche d'un

ensemble permettant de comparer deux éléments consécutifs d'une même ligne ou d'une même colonne presqu'aux deux extrémités de la série de ces métaux dans la classification périodique. Ni et Mo occupent à ce point de vue des positions charnières. Le premier de ces éléments a été étudié sous forme polycristalline et monocristalline afin d'évaluer les différences éventuelles du comportement de CO pour les deux structures superficielles correspondantes.

Nous avons concentré notre attention sur la cinétique de capture et la corrélation entropie-énergie de la relation (2).

CHAPITRE II
PRINCIPE ET NATURE DES DETERMINATIONS EXPERIMENTALES.

2.1. La dissociation thermique du complexe Co-Métal

Dans un volume laboratoire V où la densité gazeuse ν est faible, l'échantillon métallique de surface a, est recouvert d'un adsorbat chimisorbé de densité n_o (cm^{-2}). La température du métal peut être modifiée en fonction du temps, la loi T (t) étant généralement linéaire :

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \qquad (7)$$

$$T = To + \alpha t \qquad (7 \text{ bis})$$

Le volume V peut être fermé ou au contraire constamment évacué par un système de pompage de débit C ($cm^3 . s^{-1}$). Il faut considérer les deux cas C = 0 et C $\neq$ 0.

2.1.1. Volume fermé

Soient ν et n les densités respectives en phase gazeuse et sur la surface à chaque instant t on a :

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau} = 0 \qquad (8)$$

$$V \frac{d\nu}{dt} + a \frac{dn}{dt} = 0 \qquad (9)$$

L'équation (8) suppose qu'il n'y a pas de réadsorption sur le métal et l'équation (9) correspond à la même situation eu égard aux parois du volume V. Nous verrons plus loin qu'il est possible en pratique de réaliser ces conditions. D'après (2), (7), (8) et (9) on déduit :

$$\frac{d^2\nu}{dT^2} + \frac{1}{\alpha \tau} \frac{d\nu}{dT} \left(1 + \alpha \frac{d\tau}{dT}\right) = 0 \qquad (10)$$

lorsque $\frac{d\nu}{dT}$ est maximum,

$$1 + \alpha \frac{d\tau}{dT} = 0 \qquad (11)$$

ou encore :

$$1 - \frac{\alpha \tau}{T} \left(1 + \frac{E}{RT}\right) = 0 \qquad (11 \text{ bis})$$

L'intégration de (9) donne :

$$V\nu + an = V\nu_o + an_o = V\nu_e \qquad (12$$

d'où :

$$\tau = (\nu_e - \nu)\left(\alpha \frac{d\nu}{dT}\right)^{-1} \qquad (13)$$

toujours lorsque $\frac{d^2\nu}{dT^2} = 0$. D'après (11 bis) on peut écrire alors :

$$\left(1 + \frac{RT}{E}\right) \frac{E}{RT^2} = \frac{1}{\nu_e - \nu} \frac{d\nu}{dT} \qquad (14)$$

Dans cette même occurence, le coefficient de $e^{E/RT}$ de τ est d'après les équations (5) et (13) :

$$\tau_o = (\nu_e - \nu)\left(\alpha \frac{d\nu}{dT}\right)^{-1} e^{-E/RT} \qquad (15)$$

et en posant :

$$\frac{E}{RT} = \lambda \qquad (16)$$

il vient :

$$\log_e \frac{1}{\tau_o} = \log_e \alpha + \log_e \frac{1}{\nu_e - \nu} \frac{d\nu}{dT} + \lambda \qquad (17)$$

Ainsi en mesurant ν_e qui correspond au palier de pression pour lequel n = 0, T_s relatif au maximum de $\frac{d\nu}{dT}$ et les valeurs de ν et $\frac{d\nu}{dT}$ associées on détermine complètement les paramètres τ_o et E de l'équation d'ARRHENIUS (5). On peut bien évidemment calculer aussi $\frac{\Delta S}{R}$ de l'équation (2).

Le choix d'une valeur expérimentale de α n'est pas entièrement arbitraire pour deux raisons : la première est la nécessité de s'assurer que la constante de temps de réadsorption sur l'échantillon par rapport à la valeur de α n'invalide pas l'équation (8), ce qui tend à suggérer des valeurs élevées de α ; la seconde raison est l'existence fréquente de plusieurs niveaux d'énergie de liaison E d'autant plus facilement

identifiés que la valeur de α est plus petite. La multiplicité de ces niveaux d'énergie doit aussi mettre en garde contre les transitions de niveau à niveau qui peuvent intervenir pendant la montée en température. ERLICH [27] a considéré le cas où les énergies d'activation respectives de dissociation E et de conversion E_c d'un niveau dans un autre sont telles que $E > E_c$: les grandes valeurs de α sont ici favorables. Il va de soi que si l'on a $E < E_c$ - et nous en verrons un exemple expérimental - on aboutit à la conclusion inverse. Finalement, la valeur à retenir pour α sera relativement dépendante de la nature de l'information recherchée (nombre de niveaux, population de ces niveaux, valeur de leur énergie).

2.1.2. Volume évacué

Nous supposerons dans ce cas le volume V évacué par une ligne de pompage de débit :

$$C = Co \left(1 - \frac{\nu_o}{\nu} \right) \qquad (18)$$

où ν_o est la densité gazeuse la plus faible réalisable dans V et Co ($cm^3.s^{-1}$) le débit nominal de cette ligne de pompage.

L'équation (9) devient alors :

$$V \frac{d\nu}{dt} + Co \left(\nu - \nu_o \right) + a \frac{dn}{dt} = 0 \qquad (19)$$

et donne par élimination de n avec (8) :

$$\frac{d^2\nu}{dT^2} + \left[\frac{t_c}{a} + \frac{1}{a\tau} \left(1 + a \frac{d\tau}{dT} \right) \right] \frac{d\nu}{dT} + \frac{t_c}{a^2 \tau} \left(1 + a \frac{d\tau}{dT} \right) \left(\nu - \nu_o \right) = 0 \qquad (20)$$

dans laquelle on a posé :

$$\frac{Co}{V} = t_c$$

Cette équation (20) est considérée en détail en annexe II, mais on peut dire dès à présent qu'elle permet de déduire E et τ_o ainsi que ΔS pour des couples définis de valeurs de α et T_s [21] [22].

Cette méthode d'évaluation des paramètres de la désorption thermique permet de nombreux recoupements sur leurs valeurs calculées par des voies indépendantes. En outre, du point de vue expérimental elle permet aussi d'amplifier en valeur relative les pics de désorption, donc d'accroître la résolution des niveaux d'énergie lorsqu'ils sont multiples ; pour une valeur de α convenable - c'est-à-dire pas trop faible pour ne pas altérer la cinétique du processus étudié - on peut trouver une valeur de Co telle que l'on ait le meilleur compromis entre sensibilité et résolution.

2.2. La dissociation du complexe CO-Métal par bombardement d'électrons à faible énergie (10 - 150 eV).

En se limitant pour tous les phénomènes élémentaires à l'approximation linéaire, l'équation de la cinétique de surface sous l'action d'un bombardement électronique est :

$$\frac{dn}{dt} + \sigma_e n n_e + \frac{n}{\tau} - \sigma_p \frac{\bar{v} \nu}{4} (n_s - n) = 0 \qquad (22)$$

où : σ_e = section efficace d'interaction électron-admolécule pour la désorption

σ_p = section efficace de capture des molécules venant de la phase gazeuse

n_e = nombre d'électrons incidents par seconde et par unité de surface

$\bar{v}$ = vitesse moyenne thermique des molécules du gaz

n_s = nombre maximum (monocouche) d'admolécules par unité de surface.

Par rapport à l'équation (8), dans (22) on trouve outre le terme de désorption électronique, un terme de réadsorption depuis la phase gazeuse : il ne peut être à priori négligeable car la nécessité d'opérer à température faible, donc avec un faible flux d'électrons incidents, fait que $\sigma_e n_e$ peut être seulement du même ordre de grandeur que $\sigma_p \bar{v} \nu /4$ qui d'ailleurs commence par croître avec le temps. Si l'on opère à température nettement plus grande que la température ambiante - (par exemple 500-700°K), il est possible d'évaluer σ_e pour des niveaux inférieurs d'énergie d'adsorption, mais il peut arriver que le terme $\frac{1}{\tau}$ soit comparable à $\sigma_e n_e$ et l'on a alors affaire à la superposition d'une cinétique d'origine thermique et du processus dû au bombardement électronique. Il va de soi que cette situation peut être assez complexe quant à l'interprétation des résultats expérimentaux, mais cela n'altère en rien l'intérêt de la technique de désorption électronique pourvu que les précautions nécessaires soient prises : en pratique élimination des risques de transitions inter-niveaux et de l'apparition d'un régime de diffusion depuis le coeur du métal, couplage avec une méthode de désorption thermique pour bien identifier les niveaux et déterminer leur population.

Finalement ces deux techniques se complètent l'une l'autre et c'est à ce point de vue que nous nous placerons en opérant en volume fermé ou évacué suivant la nature de l'information recherchée (évaluation de σ_e, σ_p et τ ainsi que n_s pour un niveau déterminé).

2.3. La réflexion des électrons lents (5 - 20 eV) par les molécules adsorbées

Il est bien connu que l'adsorption des gaz sur un métal développe un potentiel de contact [28] [29] . La réflexion des électrons est affectée par la variation d'état électronique de la surface [23] . Le coefficient de réflexion r (U, θ), où U est le potentiel

d'accélération des électrons incidents et $\theta = \frac{n}{n_s}$ est le taux de couverture de la surface, présente des extrema pour lesquels on observe un glissement ΔU lorsque θ croît. La forme, la grandeur et le signe de $\Delta U = f(\theta)$ pour U = Constante, sont caractéristiques de l'interaction d'un couple gaz-surface donné et peuvent qualitativement [30] faciliter l'interprétation des données expérimentales obtenues par d'autres voies (cinétique de capture).

Comme la désorption par électrons lents, l'étude de la réflexion des électrons de faible énergie sera dans ce travail essentiellement une technique de contrôle.

2.4. La cinétique de capture de CO

Lorsque l'on a complètement désorbé CO par voie thermique, l'équation (12) ou l'équation (19) intégrée donnent respectivement :

$$n_o = \frac{V}{a} (\nu_e - \nu_o) \tag{23}$$

et

$$n_o = \frac{Co}{a} \int_o^\infty (\nu - \nu_o)\, dt \tag{24}$$

La densité initiale de surface n_o est une fonction du temps et du coefficient de capture. On conçoit donc, si ce dernier n'est pas nul, que pour une suite de durées d'exposition de la surface au gaz CO de densité maintenue constante ν_j, on puisse faire correspondre une suite de valeurs de n_o, en nous limitant pour l'instant au cas de l'existence d'un seul niveau d'énergie E de liaison sur la surface. La température de l'échantillon métallique pourra être $T \geqslant T_o$ où T_o est la température ambiante de telle sorte qu'il sera possible de définir par points la fonction $n(t, T, \nu_j)$ qui décrit la cinétique de capture. Le coefficient de capture est :

$$s(T, \nu_j) = \frac{4}{\bar{v}\, \nu_j} \frac{dn}{dt} \tag{25}$$

et la section de capture correspondante est :

$$\sigma_p(T, \nu_j) = \frac{4}{\bar{v}\, n_s \nu_j} \frac{dn}{dt} \tag{26}$$

Lorsqu'il existe plusieurs niveaux d'énergie E_1, E_2, E_3, ... la relation (24) n'est aisément utilisable que pour le niveau le plus bas, (plus grande valeur de E) à condition d'avoir maintenu l'échantillon, pendant l'adsorption, à une température T supérieure à celle qui correspond à la dissociation du complexe CO-métal de niveau immédiatement supérieur. Par contre, en volume fermé, les paliers de densité gazeuse ν_{e1}, ν_{e2}, ν_{e3} ... qui correspondent à la fin de la désorption respectivement des niveaux 1, 2, 3, ... permettent facilement le calcul des n_1, n_2, n_3, ... la parenthèse de la relation (23) étant rem-

placée chaque fois par la différence des ν de deux paliers consécutifs.

Enfin, en se plaçant à une valeur convenable de T du métal, il est possible, lorsqu'une transition fait passer CO adsorbé d'un niveau dans un autre, d'évaluer l'énergie d'activation de la transition.

CHAPITRE III
LES MONTAGES EXPERIMENTAUX.

Les objectifs de notre étude et les principes retenus pour les déterminations des paramètres utiles nous ont conduit à fractionner notre dispositif expérimental en trois montages dévolus respectivement à la dissociation thermique du complexe de surface, la désorption par électrons lents et la mesure des coefficients de réflexion des électrons lents. Dans le second de ces montages il est également possible de chauffer la surface d'épreuve.

3.1. La dissociation thermique du complexe de surface CO-Métal

3.1.1. La cellule de mesure

Elle est représentée en coupe à la figure 1. Elle comporte une pièce centrale 8 en acier inoxydable refroidie par une circulation d'eau périphérique. Le porte-échantillon 6 à paroi mince est soudé à son bord inférieur. L'échantillon 5 posé sur 6 partage la cellule en deux volumes.

Le volume inférieur partie en verre, partie métallique contient un canon à électrons (filament spiralé 13 et pièce de concentration du faisceau 14). L'ajutage C rejoint un point de la ligne de pompage dont on parlera plus loin et l'ajutage E est soudé à une jauge à ionisation du type BAYARD-ALPERT pour la mesure de la pression dans ce volume.

Le volume supérieur, mi-verre, mi-métal, est relié en A à la ligne de pompage par l'intermédiaire d'une vanne d'isolement, en D à un spectromètre de masses et en 4 à une jauge à ionisation BAYARD-ALPERT (BA). Deux micro-thermocouples 2 et 3 soudés à l'échantillon métallique 5 donnent sa température au centre et sur les bords respectivement. Il s'agit de couples chromel-alumel ; le diamètre des fils est 80 microns. Une électrode auxiliaire en molybdène non figurée sur le dessin - dans la paroi latérale du tube en avant du plan de coupe - est utilisée pour le nettoyage de la surface de 5 par décharge (bombardement ionique) en atmosphère d'argon spectroscopiquement pur.

Les trois éléments de la cellule sont assemblés par vis, l'étanchéité étant assurée par des joints en fil d'or.

3.1.2. Le système de pompage

Conventionnel pour l'essentiel [31], il est représenté à la figure 2. Afin de limiter la rétrodiffusion d'hydrogène et celle des éléments volatils de l'huile de la pompe mécanique primaire 18 à deux étages, nous avons monté en série deux pompes à diffusion d'huile (Silicone DC 705) respectivement 3 et 4. La pompe 3 est une pompe en verre du type HICKMAN. Un piège 5 qui, peut être refroidi est intercalé entre 4 - qui fonctionne en "booster" - et 18. On trouve en 9 un piège à adsorbant (zéolite, X 13 de Union Carbide Co) et en 10 une jauge BA qui permet de vérifier les performances intrinsèques du système de pompage lorsque les vannes d'isolement 13 et 15 sont fermées. La pression limite usuelle ($\simeq 10^{-8}$ Pascal, soit environ $7,5.10^{-11}$ mm Hg) peut être maintenue pendant plusieurs semaines après un cycle d'étuvage dont le palier de température supérieure est 300 °C. La figure 3 est un spectrogramme type de la composition du gaz résiduel sans que nous ayons été contraint d'utiliser des pièges à azote liquide. Le débit utile Co du système de pompage (pratiquement au droit de la vanne 13) a été déterminé par des méthodes dynamiques [32] afin d'éliminer l'influence possible des évolutions de paroi: Co est égal à 120 $cm^3.s.^{-1}$ $\pm$ 5 % et cette valeur a été constamment recoupée dans la suite des expériences chaque fois qu'un cycle de pression a permis le calcul.

3.1.3. Les sources de gaz.

A la figure 2 sont mentionnées trois sources de gaz : CO, Ar et H_2.

Les gaz CO et Ar sont injectés dans la cellule de mesure respectivement par les détendeurs 8 et 16 et les vannes 2 et 14. Dans le cas de l'oxyde de carbone une vanne 12, asservie à la pression mesurée par 24, permet de maintenir celle-ci constante, par exemple au cours de l'étude d'une cinétique de capture.

Le gaz H_2, exceptionnellement utilisé pour la réduction d'oxydes de surface, eux-mêmes exceptionnels traverse par diffusion une membrane en nickel à 800 °C environ avant d'entrer dans la cellule de mesure.

La pureté des gaz introduits peut être contrôlée par spectrométrie de masse (sensibilité 10^{-12} Pa en pression partielle). En volume, les impuretés, tant pour CO que pour Ar, sont inférieures à 10^{-5}.

3.1.4. Les métaux et la préparation des surfaces

Le cobalt, le palladium et le niobium utilisés proviennent de Materials Research Corporation. Les impuretés principales ont été réduites par une triple fusion de zone. Le maximum d'impuretés (Ta, 100 ppm) est trouvé dans le niobium, le carbone C étant en général inférieur à 30 ppm.

Le nickel provient de Metals Research Ltd. et le molybdène et le tungstène de Metallwerk Plansee. Ces métaux sont également très purs (pour Ni, C < 35 ppm et P < 15 ppm). Nous avons également employé du nickel polycristallin technique où les seules impuretés notables sont Mn (1 250 ppm) et C (160 ppm).

Les trois premiers métaux sont des monocristaux dont nous avons tiré à l'aide d'une machine Servomet de Metals Research des rondelles de diamètre voisin de 6 mm et d'épaisseur finale comprise entre 7/10 et 1 mm, taillées suivant la face (000I) pour le cobalt et (II0) pour le palladium et le niobium. Le nickel monocristallin de Metals Research est aussi taillé suivant la face (II0) avec un diamètre de 20 mm et une épaisseur de 7/10 pour le premier échantillon utilisé, 12/10 pour le second, cotes finies.

Les échantillons de molybdène ont 2/10 d'épaisseur et 20 mm de diamètre. Ils sont polycristallins.

Le nickel technique a le même diamètre et une épaisseur de 7/10 de mm.

Enfin le tungstène polycristallin utilisé surtout comme matériau de contrôle de l'ensemble des résultats expérimentaux - à cause de l'accord assez bon des résultats de la littérature pour l'interaction W-CO - a été mis en oeuvre sous forme de fil de 2/10 de diamètre, chauffé par effet Joule et suivant un programme de montée linéaire de la température. Ce cas particulier est détaillé dans l'annexe III.

La préparation des surfaces, sauf pour le tungstène, brut de tréfilage, a été faite d'abord dans tous les cas par polissage mécanique suivant les techniques usuelles. Une fois obtenu le meilleur poli,le traitement a été poursuivi par un court brillantage électrolytique (1 à 2 mn) généralement en milieu sulfurique à concentration et température appropriées, par exemple pour Mo, SO^4H_2, 50 °C, 2 mn, 0,7 $A.cm^{-2}$. Co a été traité en milieu phosphochromique normal.

Les plans de coupe sont corrects en moyenne à moins d'un degré. Le contrôle des surfaces par microscopie électronique a été fait à l'aide d'un Superscope JEM, avant et après utilisation des échantillons. Les figures 4 à 7 sont des exemples de surfaces après attaque chimique (examen préalable au microscope métallographique), en vue d'accuser les défauts éventuels de surface.

Sous vide, la surface métallique d'un échantillon subit l'étuvage à 300 °C de tous les éléments situés à l'intérieur des tirets de la fig. 2. Cette surface n'est pas alors nécessairement propre même si la pression du gaz résiduel a été maintenue à une valeur inférieure à 10^{-4} Pa. Il est possible de s'en rendre compte en considérant la cinétique de dissociation thermique au fur et à mesure de la succession

des cycles de désorption (croissance de la population des niveaux par exemple). Dans ce cas il faut recourir pour tous les échantillons, sauf le tungstène, au procédé développé avec succès par J.A. DILLON [33] qui consiste à faire alterner des décharges électriques en atmosphère d'argon avec des recuits du métal. La tension d'accélération des ions est 500 V et le courant est de l'ordre de 100 $\mu.A.cm^{-2}$ pendant 2 à 3 minutes. L'énergie dissipée à la surface métallique est au maximum de 2 $calories.cm^{-2}$, qui dans l'hypothèse d'une énergie de sublimation de 100 $kcal.mole^{-1}$ pour le métal, conduit à considérer le départ de 10^3 à 10^4 couches atomiques au maximum. La température de recuit est 800 °C pendant 20 à 30 heures sous une pression inférieure à 10^{-7} Pa, la pression partielle en O_2 étant elle-même inférieure à 10^{-10} Pa ($\simeq 7,5.10^{-13}$ mm Hg).

3.1.5. L'ensemble électronique

Cet ensemble dont le diagramme de principe est représenté à la figure 8 comprend des éléments permettant :

a) de mesurer et d'enregistrer la pression totale dans le volume supérieur de la cellule de mesure (JBA 24),

b) de mesurer et d'enregistrer la pression partielle d'un gaz donné (généralement CO) dans ce même volume,

c) de mesurer la pression dans la ligne de pompage (JBA 10) et dans la partie inférieure de la cellule de mesure (JBA 25),

d) de dériver en fonction du temps et d'enregistrer le signal obtenu pour a) ou b),

e) de maintenir éventuellement la pression en CO à une valeur constante prédéterminée (contrôleur automatique de pression associé à JBA 24).

f) de chauffer l'échantillon métallique par bombardement électronique de sa face inférieure de telle sorte que sa température croisse linéairement jusqu'à une valeur prédéterminée Tf. Il doit être également possible de maintenir Tf pendant plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heures si nécessaire.

g) de reporter pour un contrôle rapide de la composition du gaz résiduel de la cellule de mesure la totalité du spectre fourni par le spectromètre de masse ($\frac{m}{e}$ de 2 à 50) sur un oscilloscope approprié.

Les caractéristiques des jauges à ionisation utilisées ont été précisées antérieurement par FREYTAG et SCHRAM [34]. Leur linéarité est encore bonne à 10 % près à 10^{-8} Pa ($\simeq 7,5.10^{-11}$ mm Hg). Le spectromètre de masse est identique à celui décrit par DAVIS et VANDERSLICE [35], avec balayage soit électrostatique, soit magnétique. Ce dernier mode de balayage moins rapide, a cependant l'avantage d'éliminer les perturbations produites sur les dynodes du multiplicateur d'électrons de sortie par le signal correspondant aux ions de faible $\frac{m}{e}$ (essentiellement l'hydrogène). A champ magnétique constant, (3 000 oersteds), ces ions de

4 à 5 keV, provoquent une désorption de H_2 sur la première dynode et la pression totale dans la cellule de mesure peut être multipliée par un facteur 3 à 5. Au contraire, à tension d'accélération constante des ions ($\sim$ 300 V) aucune perturbation de la pression totale n'est observée pendant un balayage magnétique. Mentionnons aussi que les traces de $\frac{m}{e}$ = 16 u ma, souvent observées en l'absence du pic 15 doivent être attribuées à l'ionisation dissociative de CO adsorbé sur l'anode de la source d'ions du spectromètre, phénomène que nous avons étudié par ailleurs [36] [37] [38].

Le dispositif de montée en température ou de maintien à une température fixe de l'échantillon métallique est piloté par le thermocouple central. L'asservissement électronique joue sur la température de la cathode du canon à électrons, la tension d'accélération de ceux-ci étant maintenue constante. Les temps de montée constituent une suite discontinue (en principe 5, 10, et 20 secondes) l'un d'entre eux étant choisi pour un cycle de dissociation thermique du complexe de surface CO-métal. La température finale Tf peut prendre à volonté n'importe quelle valeur entre la température ambiante T_o et 1 600 °K, cette borne supérieure étant due aux caractéristiques des couples chromel-alumel utilisés. Le thermocouple marginal est destiné à vérifier l'homogénéité de température de toute la surface de l'échantillon : elle est dans tous les cas meilleure que 4 % pour le diamètre 20 mm (Ni, Mo), 1 % pour le diamètre 6 mm (Co, Pd, Nb). La valeur de :

$$\alpha = \frac{dT}{dt} \qquad (7)$$

dépend donc à la fois de Tf et du temps de montée choisi ; elle est restée inférieure à 300 °K.s^{-1} (temps de montée minimum, 4,4 secondes) tout au long de ce travail. La figure 9 résume les caractéristiques fonctionnelles du dispositif de chauffage.

Les enregistrements (enregistreurs MOSELEY X-Y) de la pression (totale ou partielle) et de sa dérivée ont été faits en fonction de la température compte tenu de la constance de α pendant un cycle de désorption thermique.

Les figures 10 et 11 donnent des vues générales de l'installation.

3.2. Interaction des électrons de 10 à 150 eV et des molécules de CO adsorbées

3.2.1. Les cellules de mesure

Après quelques expériences de caractère exploratoire [38], nous avons conçu et réalisé deux sortes de tubes. Le premier modèle par la disposition relative du canon à électrons et de la cible en molybdène témoignait du souci d'éviter l'impact des photons émis par la cathode - effet thermique et photodésorption - [36]. Cette crainte s'étant avérée sans fondement, le deuxième modèle de tube correspond à une géométrie plus simple, mais est doté d'électrodes supplémentaires qui permettent d'évaluer le rapport m/e des ions produits à la surface par l'impact électronique. La figure 12

est une coupe du premier type utilisé : le canon à électrons est déporté par rapport à l'axe du tube ce qui amène les deux plaques de déflexion 4 et 5 pour faire tourner le faisceau de 45°. La cible est entourée par deux électrodes coplanaires concentriques dont les polarités variables permettent de modifier la carte du champ local pour la collection optimale des ions de surface ou des électrons secondaires. Les figures 13 et 14 sont deux exemples de tracés des lignes équipotentielles dans un plan médian du tube, la dernière figure correspondant à la création d'un "goulot" pour limiter la capture des ions par la plaque inférieure de la lentille à trois électrodes. La paroi en verre est bien entendu métallisée (par évaporation thermique sous vide d'indium, oxydé ultérieurement à chaud) afin d'en fixer le potentiel. Un canon à électrons auxiliaire à fort débit permet de chauffer et de nettoyer la surface du molybdène par bombardement électronique (à 3 kV, 1 à 10 mA). L'intensité du faisceau principal utilisé pour l'étude de l'interaction CO adsorbé-électron varie de quelques 10^{-8} à quelques 10^{-5} A lorsque la tension d'accélération varie de 10 à 150 eV. La figure 15 est une vue générale du tube monté sur sa ligne de pompage.

Avec le second modèle de tube représenté à la figure 16, on retrouve une symétrie axiale. L'échantillon, comme dans le cas du montage de dissociation thermique peut être chauffé par bombardement électronique de sa face inférieure et un thermocouple chromel-alumel en donne la température. Le seul rayonnement de la cathode inférieure peut élever cette température à 600 °K environ. Les trois grilles concentriques à l'échantillon ont une transparence de 70 %. Dans un mode de fonctionnement la grille médiane est excitée par une tension alternative de fréquence variable dans le temps, de telle sorte que l'on obtient des zones temporelles de résonance pour les ions issus de la surface de l'échantillon (fig. 17). En tant que spectromètre ce dispositif est rudimentaire et sa résolution ne dépasse pas $m/\Delta m = 8$. Mais il est suffisamment précis pour déceler la présence des masses 16 (O^+) et 28 (CO^+) qui seules pouvaient être détectées. La figure 18 représente le système de grilles et le collecteur d'ions avant montage du tube.

2.2. Le dispositif de pompage

Il est identique dans son principe à celui utilisé pour la dissociation thermique du complexe de surface CO-métal. La mesure des pressions totale et partielle est réalisée avec des instruments également de même type offrant par conséquent les mêmes possibilités.

2.3. L'électronique associée

Les courants d'ions à mesurer peuvent être aussi faibles que 10^{-15} A, d'où une astreinte rigoureuse pour l'isolement et les blindages, le potentiel du collecteur d'ions étant naturellement voisin de la masse électrique. Quant aux caractéristiques de la

source HF utilisée pour le second tube on doit mentionner qu'elle fonctionne dans la bande 10-50 MHz avec une tension utile voisine de 55 volts.

3.3. - La réflexion des électrons de 5 à 20 eV sur les molécules de CO adsorbées

Le montage utilisé est représenté à la figure 19. Il comporte un canon à électrons pouvant délivrer 2.10^{-5} A à 20 volts avec une dispersion à mi-hauteur inférieure au 1/10 d'électron-volt compte tenu de l'utilisation de cathodes à basse température. Le faisceau traverse une lentille à trois électrodes qui divise l'enceinte de travail en deux parties qui ne communiquent que par une faible conductance. Le pompage de chacune des parties est indépendant.

La cible en molybdène est au centre d'une sphère qui sert à collecter les électrons réfléchis. Cette cible peut être chauffée et dégazée par bombardement électronique sur sa face arrière ou par bombardement ionique de la face avant qui reçoit normalement le faisceau primaire d'électrons lents.

L'ensemble du dispositif est étuvable à 400 °C et la pression de base est voisine de 5.10^{-8} Pa ($\simeq 4.10^{-10}$ mm Hg). L'analyseur de gaz est ici un omégatron [39] et les mesures de pression totale sont données par des jauges à ionisation analogues à celles des montages précédemment décrits.

Les mesures sont faites par la technique du potentiel retardateur c'est-à-dire qu'on balaie en tension à l'aide du collecteur le spectre des électrons réfléchis. Un dérivateur synchrone donne la structure fine du spectre et en particulier la position du pic de réflexion pour un taux de couverture donné, d'où par différence la variation de l'échange d'énergie des électrons en fonction de la densité superficielle en CO.

La qualité de l'appareillage électronique utilisé assure une précision meilleure que 1 %.

3.4. - Remarques générales sur les dispositifs expérimentaux

Les volumes de travail n'excèdent pas 1 dm^3, y compris les jauges à ionisation et les tubes spectrométriques. Cela, afin de réduire au maximum les constantes de temps propres aux montages expérimentaux lorsque le signal utilisé est la variation de densité ν en phase gazeuse. Il en résulte d'autre part un accroissement de l'amplitude du signal lui-même proportionnel exactement (volume fermé) ou en première approximation (volume évacué) à $\frac{a}{V}$, V étant la grandeur de ce volume et a la surface de l'échantillon métallique.

La réadsorption sur les parois de l'oxyde de carbone provenant de la dissociation du complexe de surface a été évaluée en considérant une suite de désorptions thermiques à densités initiales ν_o croissantes. Nous en avons déduit un coefficient de capture sur ces parois voisin de 2.10^{-5} donc très faible et en bon accord avec une valeur 1.10^{-5}

mentionnée antérieurement par P.A. REDHEAD [40] . L'utilisation d'un faible courant d'émission électronique ($\leqslant$ 1 mA) dans les jauges à ionisation a pratiquement éliminé le pompage de celles-ci pour CO [41] car nous n'avons pas observé de différences significatives entre les régimes de fonctionnement "1 mA" et "100 µA".

Les mesures de température de la surface métallique, qui fixent l'échelle des énergies et des entropies en dissociation thermique, ont été faites après stabilisation des thermocouples par recuit [42] . Il faut en outre s'assurer après utilisation d'un échantillon qu'il n'y a pas eu de diffusion mutuelle entre les fils du thermocouple et la surface pouvant affecter la validité des mesures.

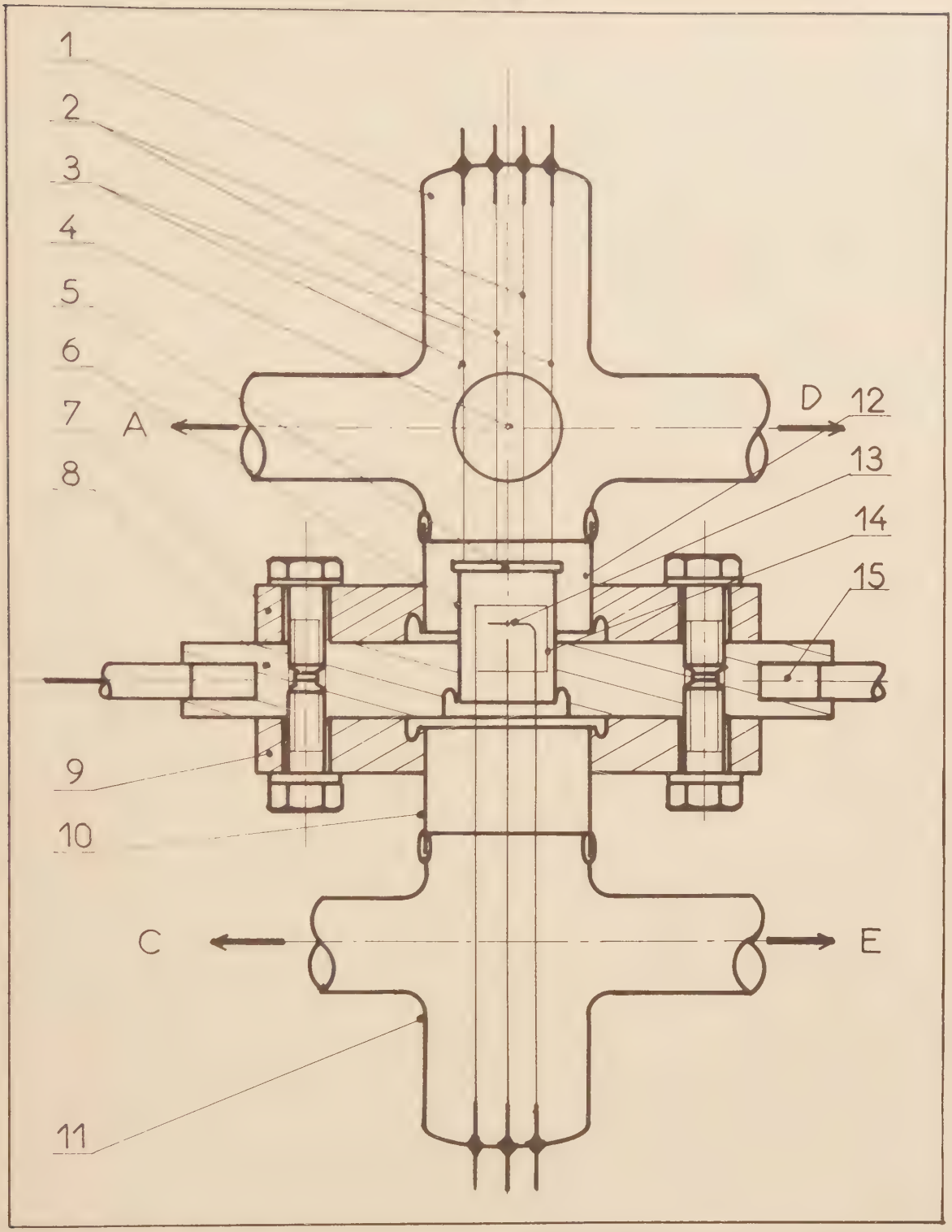


Figure 1 - Coupe du tube utilisé pour la désorption thermique. 1, Enceinte en verre - 2, 3, thermocouples - 4, vers jauge à ionisation - 5, échantillon métallique - 6, support d'échantillon - 7, 8, 9, brides - 10, collet kovar - 11, enceinte en verre - 12, collet kovar - 13, cathode - 14, wehnelt - 15, circulation d'eau - A, C, vers rampe de pompage - D, vers spectromètre de masse, - E, vers jauge à ionisation.

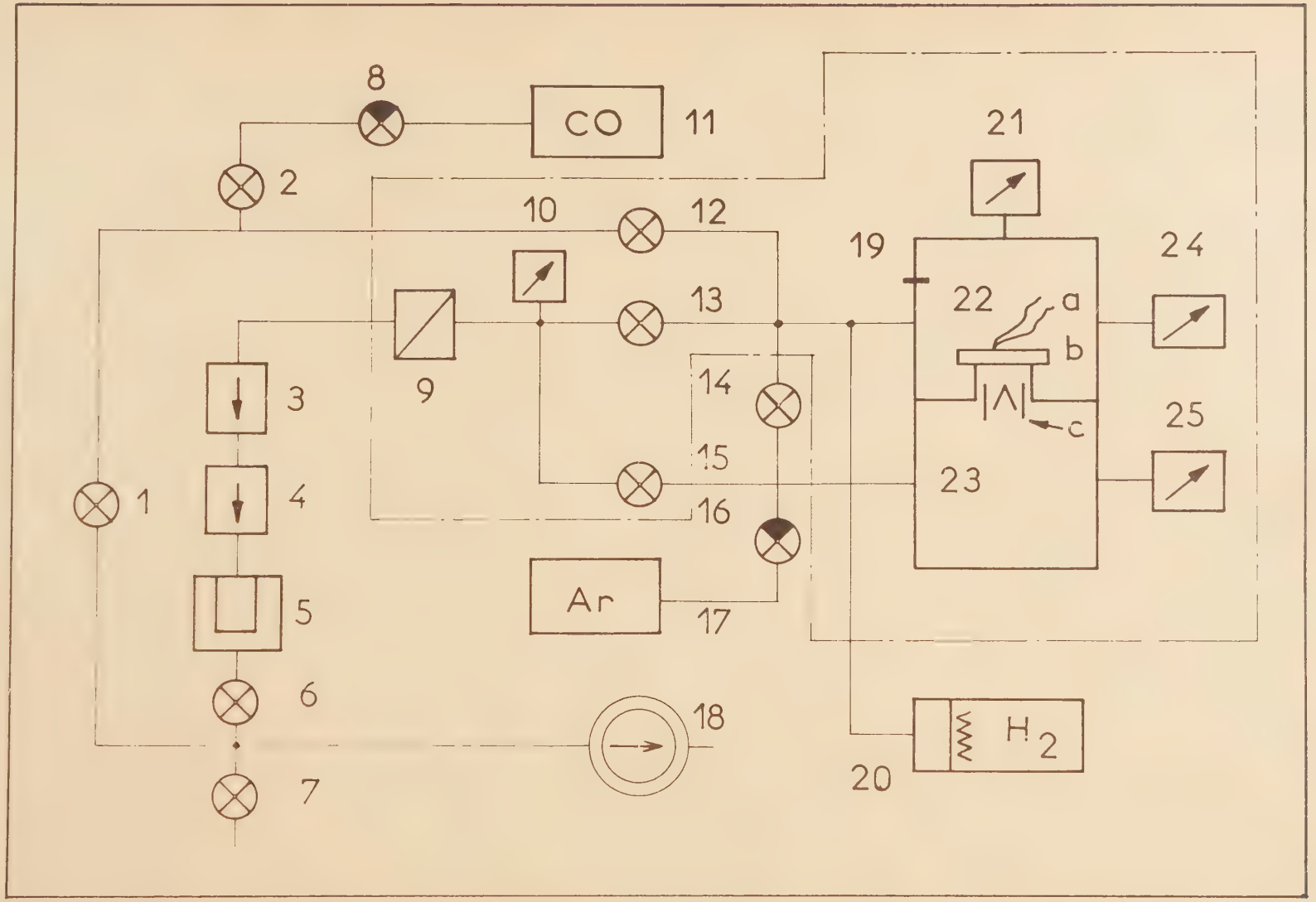


Figure 2 - Schéma de principe du montage expérimental.

1, 2, 6, 7, 12, 13, 14, 15, robinets - 3, 4, Pompes à diffusion - 5, piège - 8, 16, détendeurs - 9, piège à zéolithe - 10, 24, 25, jauges à ionisation - 11, 17, 20 sources de gaz - 18, pompe à palettes - 19, électrode de bombardement ionique - 21, spectromètre de masse - 22 et 23, respectivement parties supérieure et inférieure du tube. - a, thermocouple - b, échantillon.

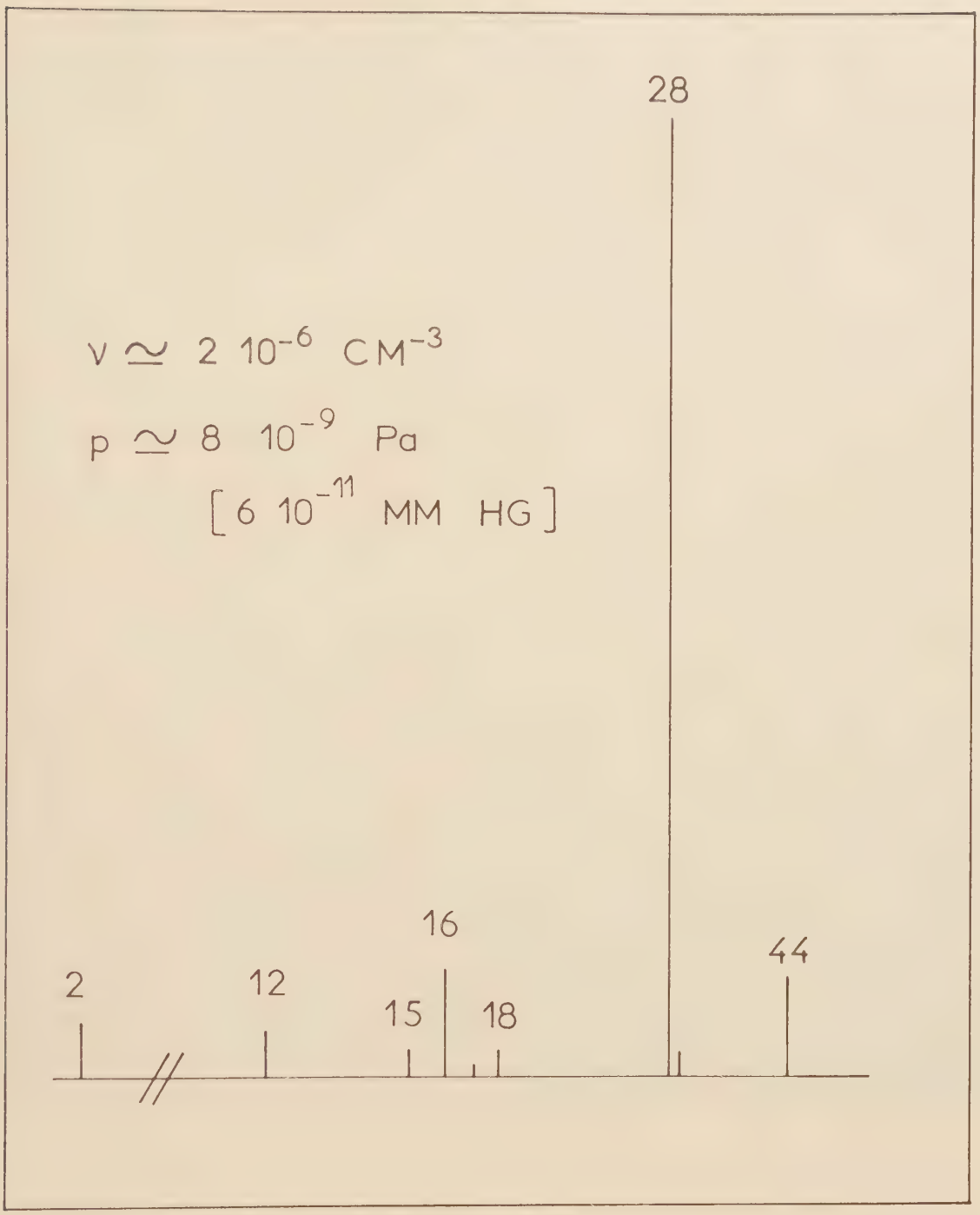


Figure 3 - Spectre de masses (gaz résiduel)

Figure 4 - Surface de Ni (110) - G, x 14500.

Figure 5 - Surface de Pd (110) - G, x 14500.

Figure 6 - Surface de Nb (110) - G, x 14500.

Figure 7 - Surface de Mo - G, x 14500.

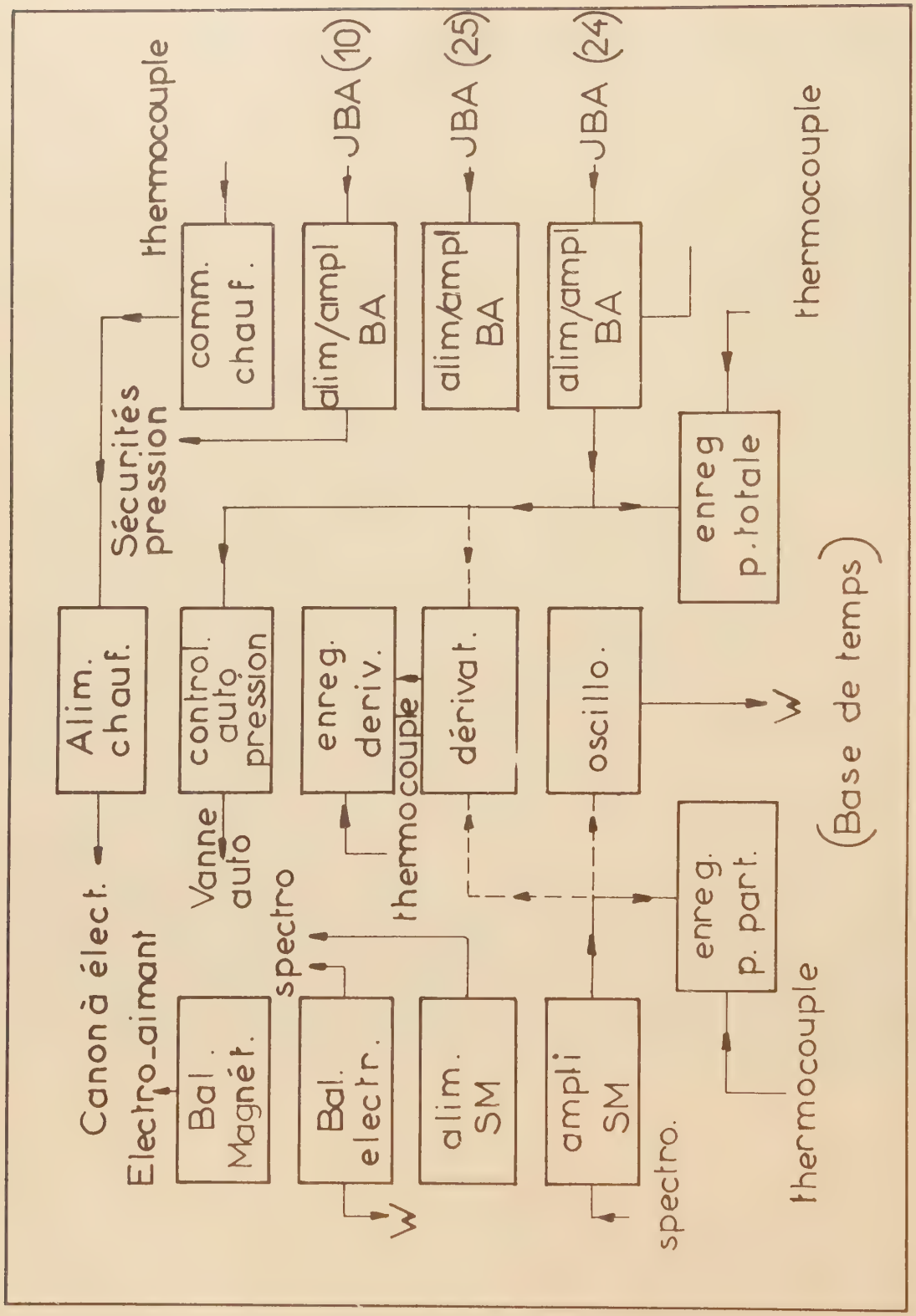


Figure 8 - Diagramme de l'ensemble électronique en désorption thermique

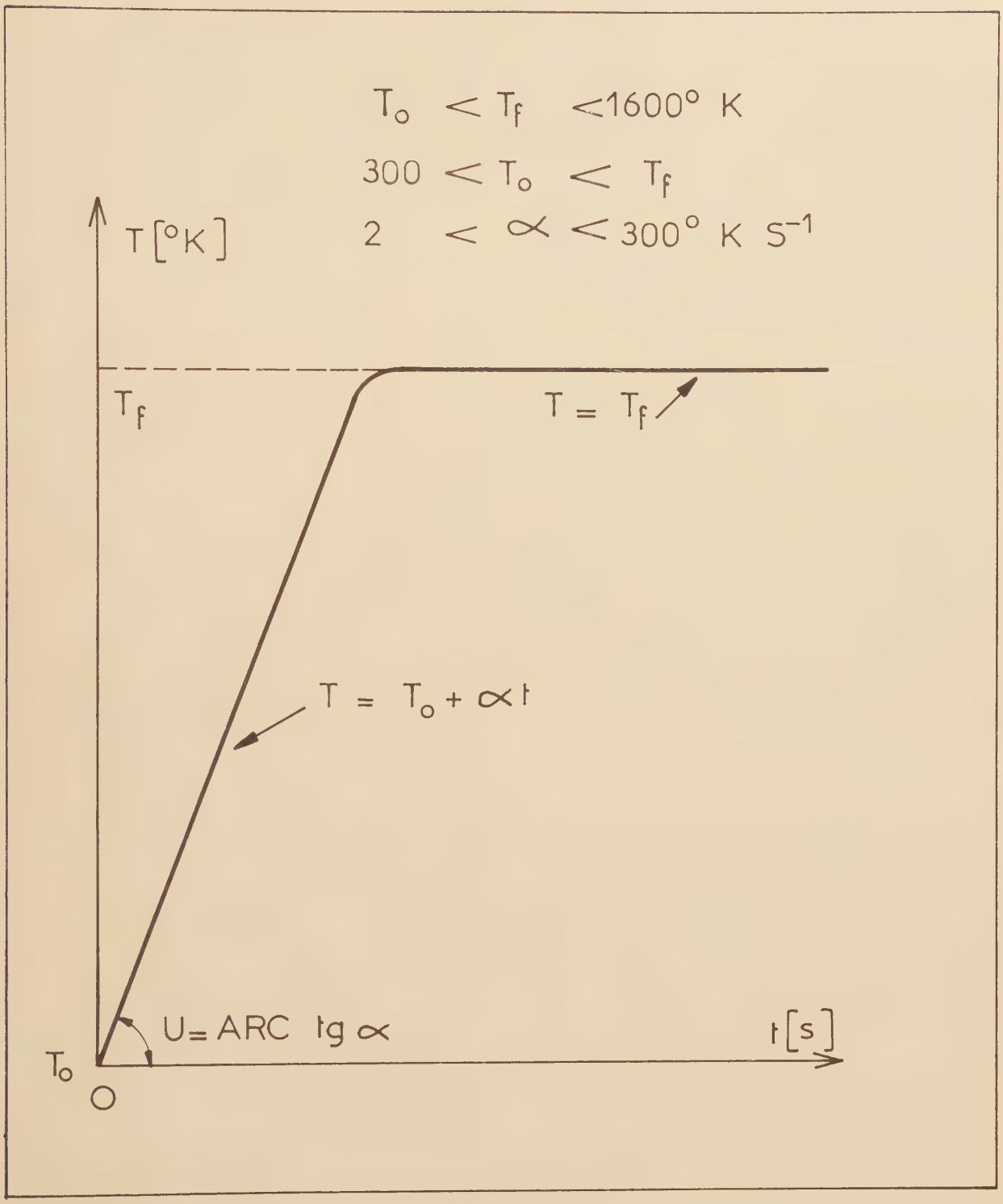


Figure 9 - Courbe type de montée en température de l'échantillon métallique

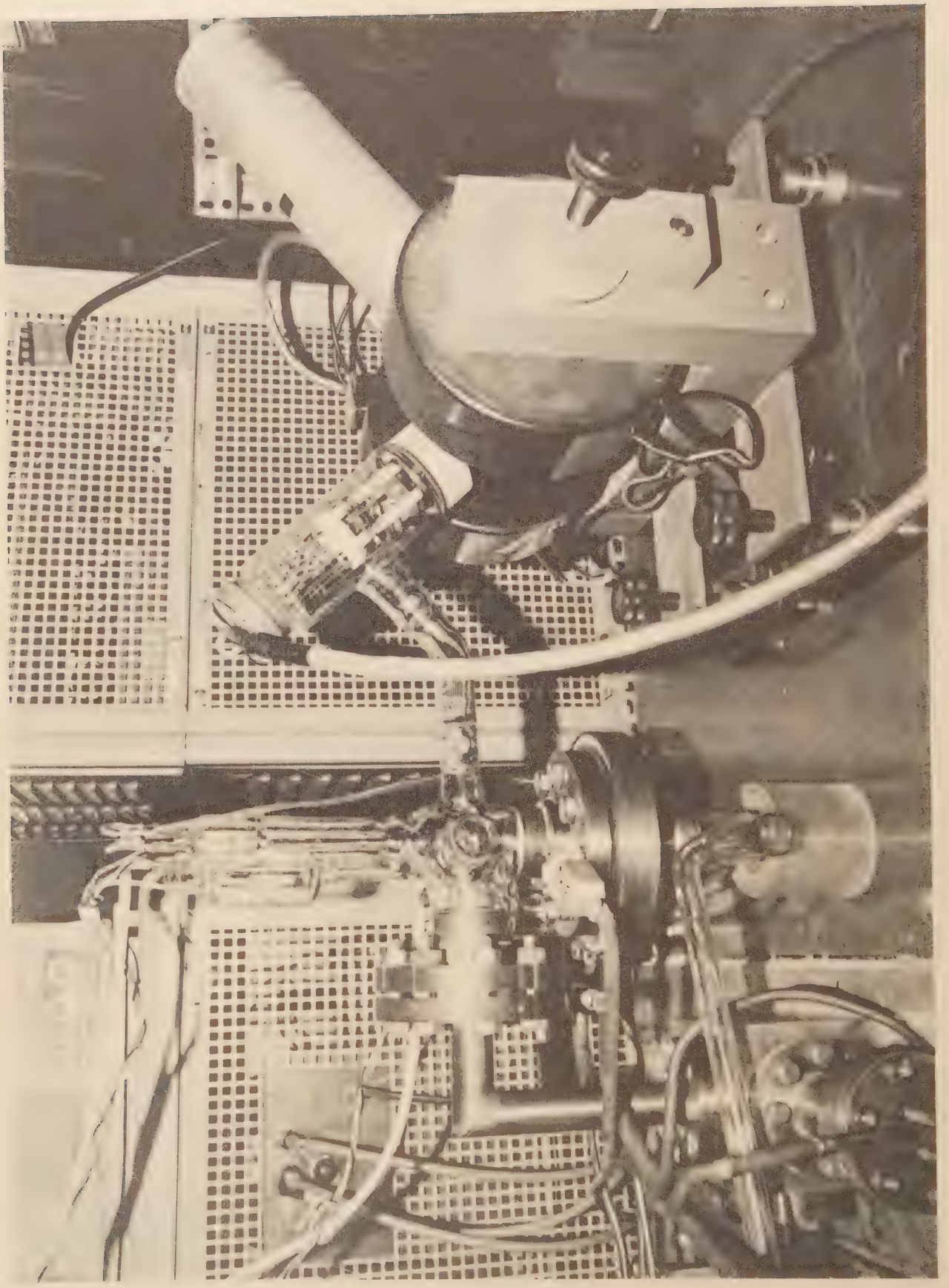


Figure 10 - Montage expérimental de désorption thermique

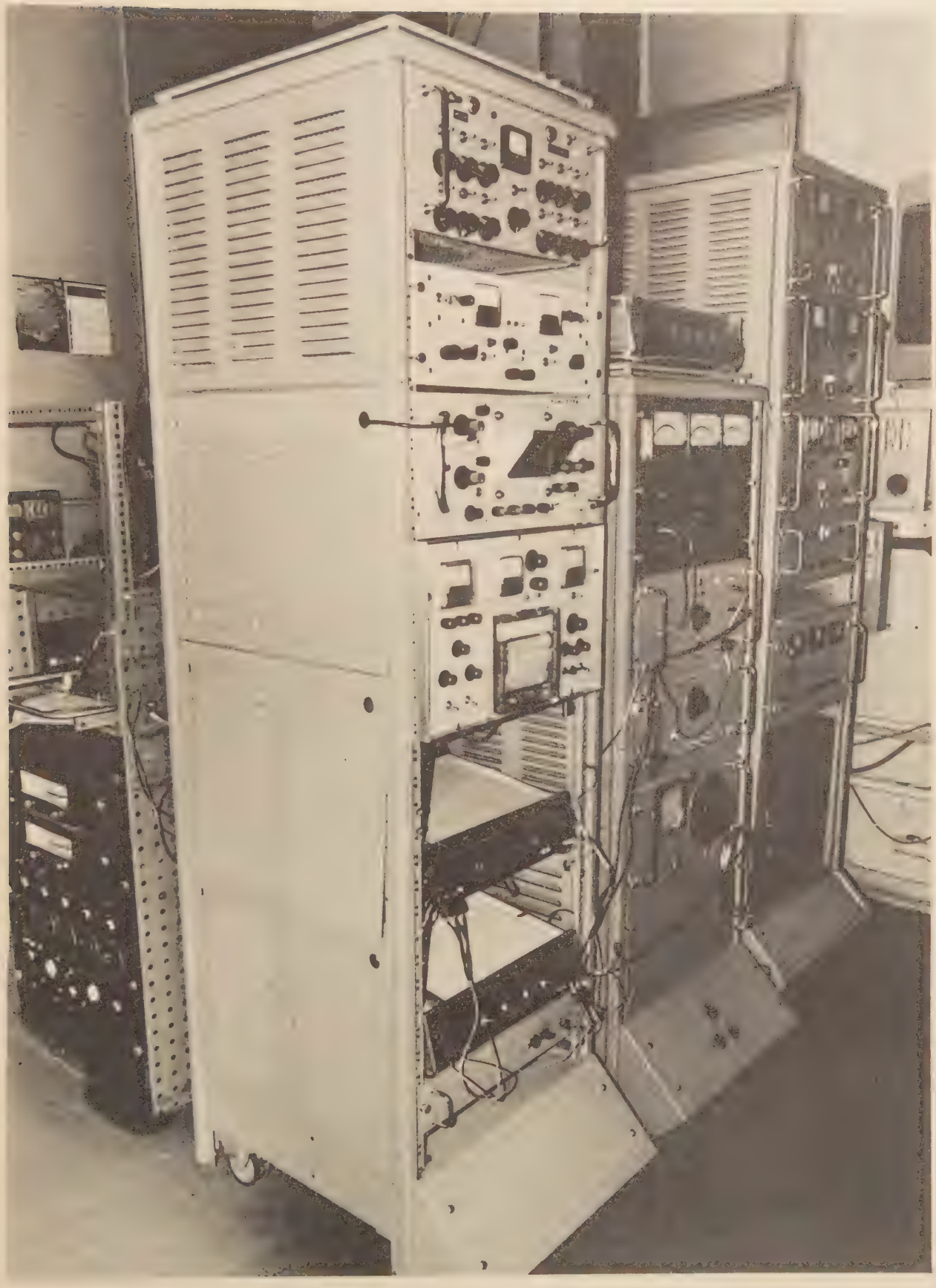


Figure 11 - Ensemble de contrôle et mesures pour la désorption thermique.

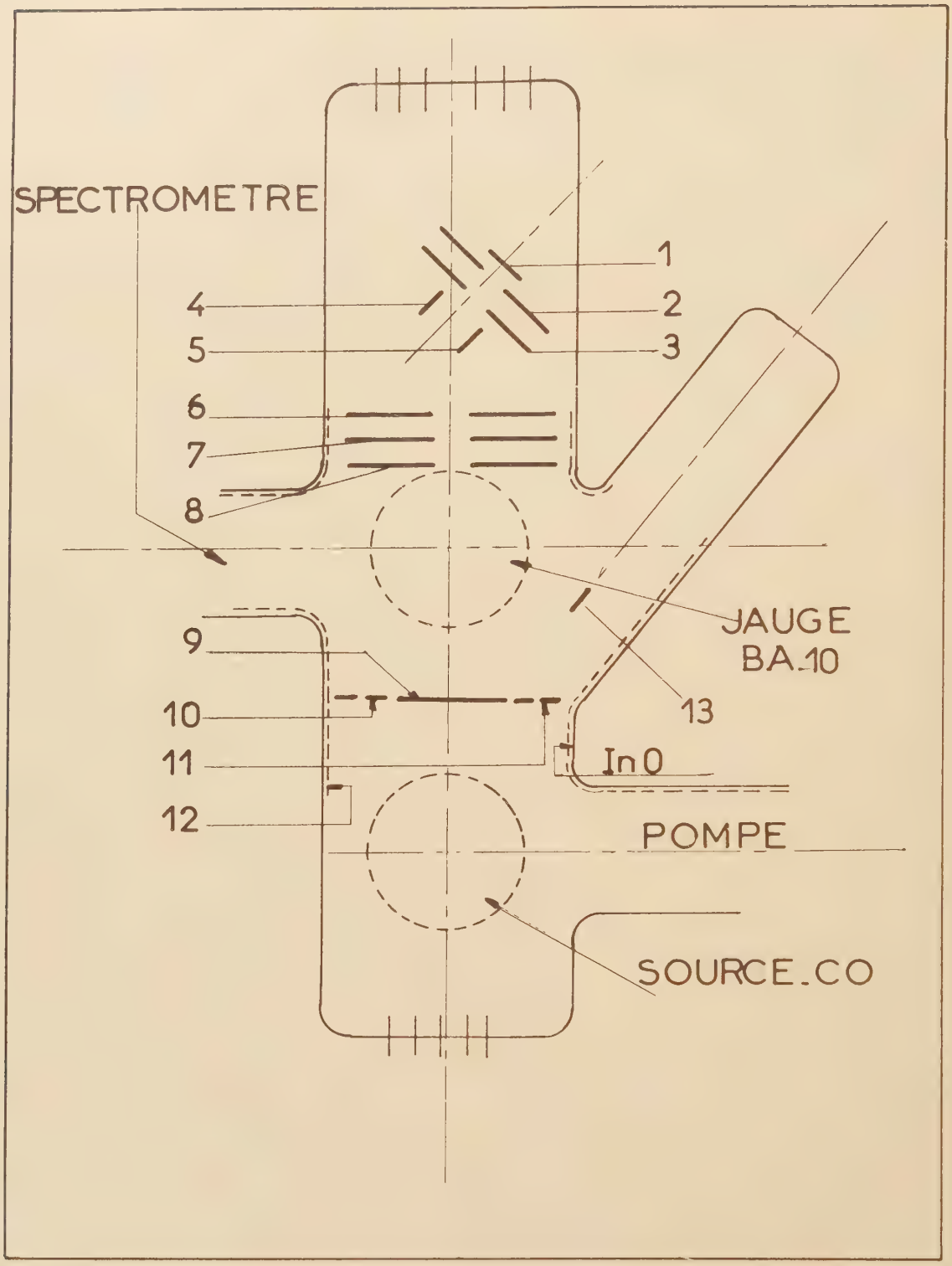
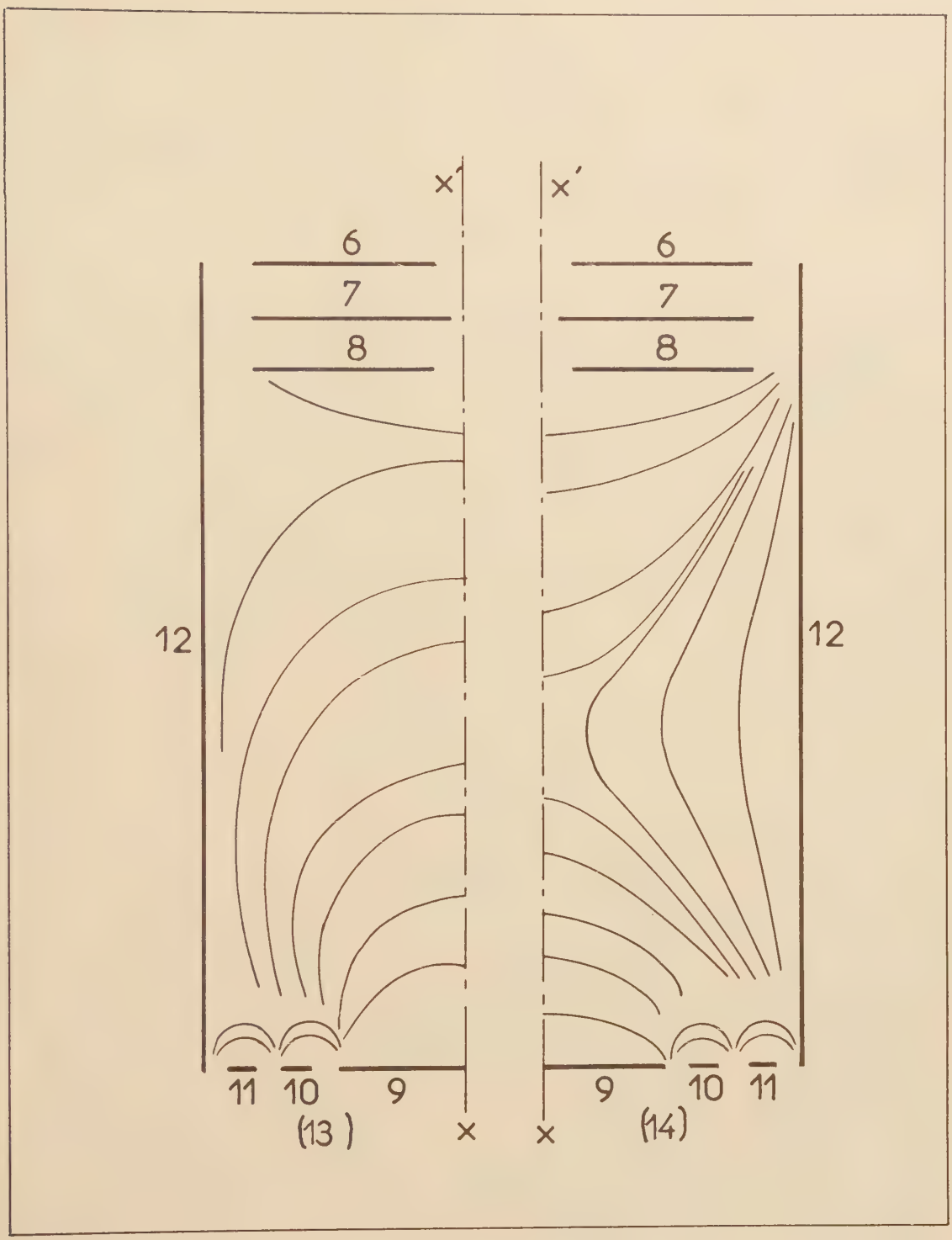


Figure 12 - Coupe du premier tube utilisé en désorption électronique.
1, Cathode - 2, 3, électrodes d'extraction - 4, 5, déflecteurs - 6,7,8, lentil
électrostatique - 9, cible - 10, 11, électrodes - 12, dépôt d'indium.



Figures 13-14 - Cartes types de potentiel du tube de la figure 12

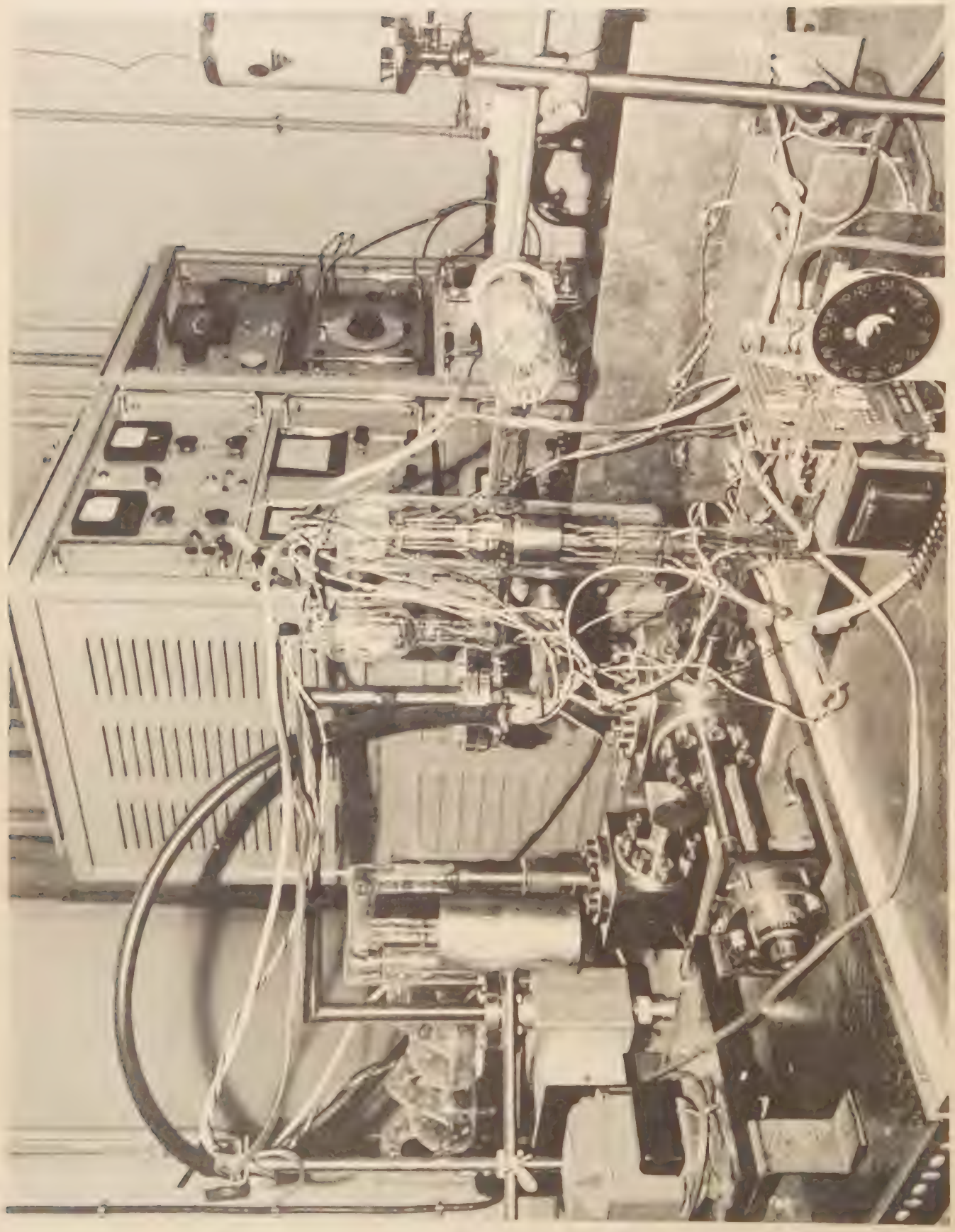


Figure 15 - Vue du montage de désorption électronique

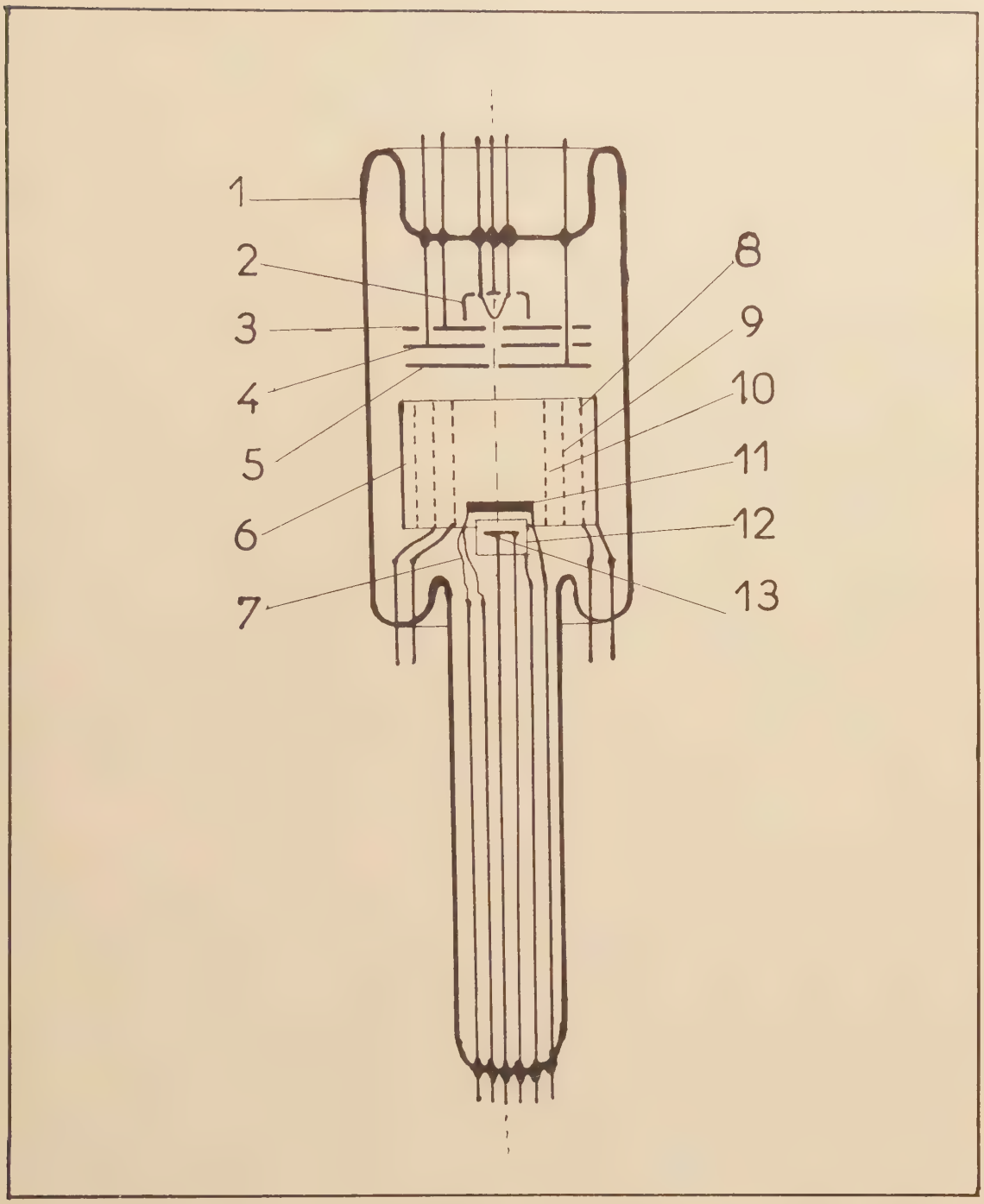


Figure 16 -

Coupe du deuxième tube utilisé en désorption électronique.
1, ampoule en verre - 2, wehnelt et cathode, 3, 4, 5, lentille - 6, collecteur d'ions - 7, thermocouple - 8, 9, 10, grilles - 11, cible-échantillon - 12, wehnelt - 13, cathode pour dégazage.

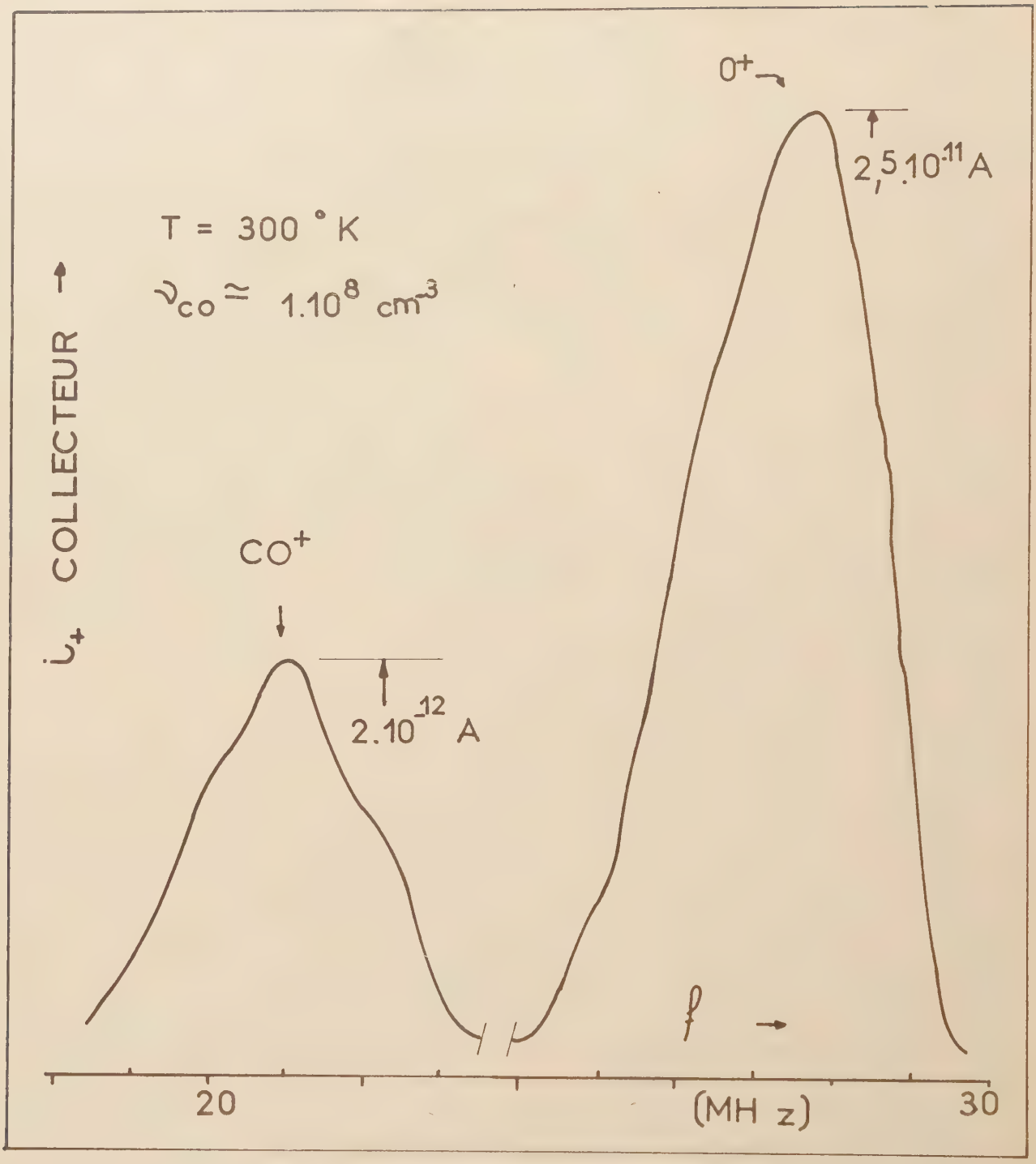


Figure 17 -

Spectre de masses obtenu à l'aide du tube de la figure 16 en désorption électronique

Figure 18 - Vue du système de grilles du tube de la figure 16

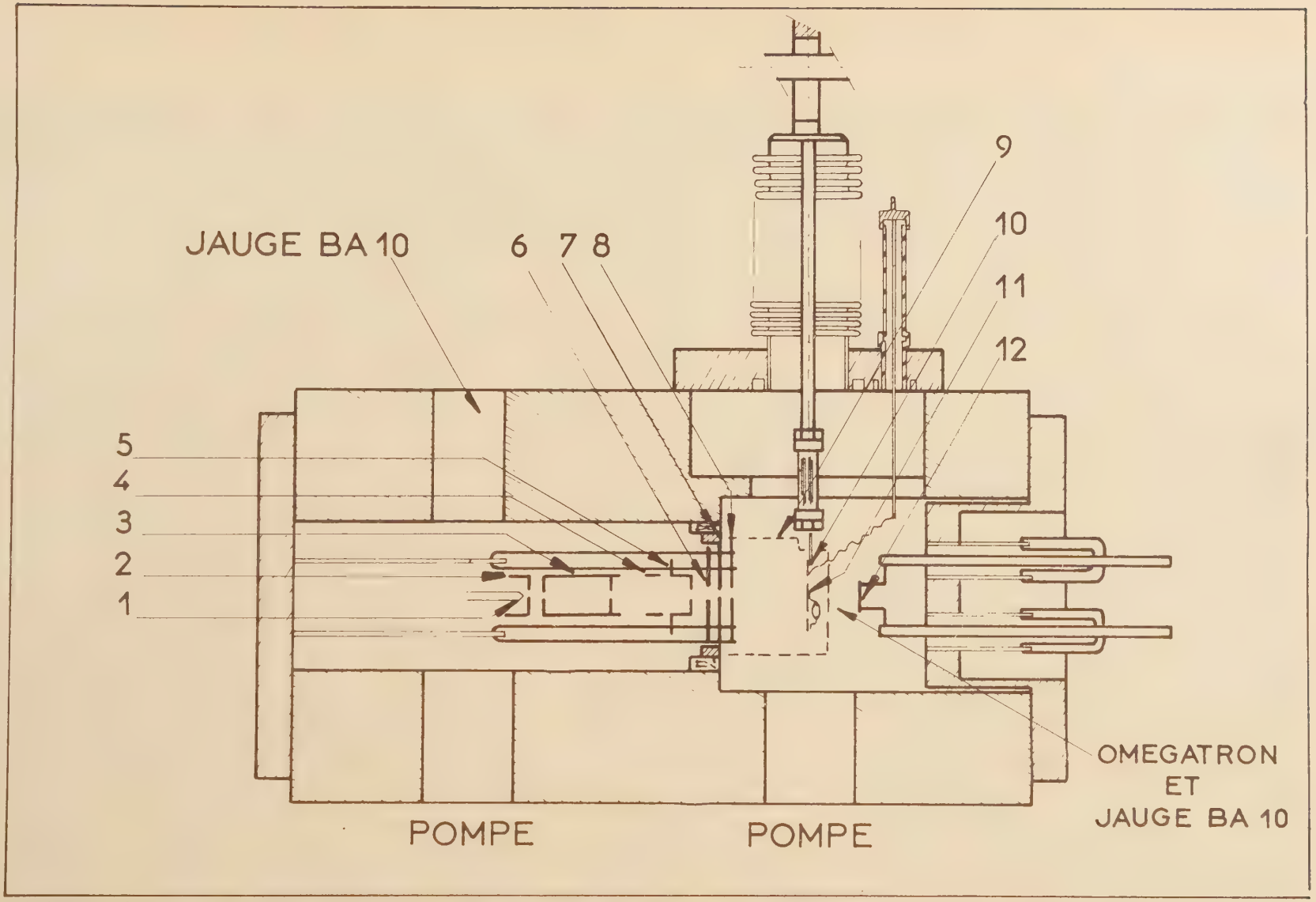


Figure 19 - Montage expérimental pour la réflexion des électrons lents et de la désorption électronique.

1, cathode - 2, wehnelt - 3 à 8, électrodes pour l'optique du canon à électrons - 9, collecteur d'électrons réfléchis - 10, électrode de garde - 11, cible-échantillon - 12, cathode pour dégazage.

CHAPITRE IV
LES VALEURS EXPERIMENTALES DES PARAMETRES DE L'INTERACTION CO-METAL

En guise d'introduction à ce qui va suivre nous faisons part dès à présent de l'une de nos conclusions ; qualitativement, le comportement des différentes surfaces que nous avons considérées présente de très grandes analogies. Si bien que l'exposé intégral des observations effectuées sur chacune d'elles nous conduirait à de nombreuses redites. Dans un souci de clarté et d'allégement il nous a paru préférable d'associer certains résultats expérimentaux à certaines surfaces en signalant éventuellement les ressemblances ou les différences qualitatives ou quantitatives rencontrées dans l'ensemble de ce travail.

4.1. - L'oxyde de carbone et le nickel polycristallin

Ce couple a été étudié par la méthode de dissociation thermique. La surface étant supposée nue, le gaz CO est admis dans le volume de travail et la "valeur" de l'exposition est généralement de l'ordre de 10^{-2} Pa.s ($\simeq 7,5.10^{-5}$ mm Hg.s). En volume fermé, après évacuation, la montée linéaire de la température en fonction du temps fait apparaître trois maxima de $\frac{d\nu}{dT}$ où ν et T sont respectivement la densité en phase gazeuse et la température de la surface. D'autre part, le réseau de courbes de la figure 20 où $\frac{dT}{dt} = \alpha = 20, 40$ et 70 °K.s^{-1}, montre que la cinétique n'est correctement représentée qu'à partir de $\alpha = 40°$ K.s^{-1} ; en effet $\frac{d\nu}{dt}$ (pente de la partie moyenne des courbes) devient indépendante de α . Compte tenu du risque de transformation du niveau de plus basse énergie dans le niveau suivant nous avons finalement adopté une pente minimale de 70 °K.s^{-1} pour T. Les figures 21 et 22 montrent ν (T) et $\frac{d\nu}{dT}$ en volume fermé. La première d'entre elles implique au dépouillement une séparation des niveaux relativement aisée. Les figures 23 et 24 se rapportent à l'équation (17) : elles donnent la quantité $\log_e \frac{1}{\nu_e - \nu} \frac{d\nu}{dT}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, $\log_e \tau_o$ étant constant pour un niveau d'énergie donné. La pente des droites obtenues donne la valeur de E que l'on peut calculer analytiquement par ailleurs à l'aide de l'équation (14). L'obtention des droites valide l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre pour la description de la dissociation du complexe de surface.

Le niveau d'énergie à E = 0,15 eV a une population fortement dépendante de la pression et de la température ambiante ce qui n'est évidemment pas le cas des liaisons de chimisorption usuelles.

Le tableau 1 suivant donne les principales valeurs caractéristiques déduites des mesures :

Tableau 1

LIAISONS CO-Ni POLYCRISTALLIN.

Niveau	E (eV)	$\frac{\Delta S}{R}$	T_s(°K)	$\frac{E}{RT_s}$	τ_o (s)	n_o (10^{12} cm^{-2})
1	2,28	- 4,2	1 050	25	$2,6.10^{-11}$	20
2	0,28	- 21,1	440	7,37	$7,2.10^{-4}$	4
3	0,15	- 22,3	343	5,1	$7 .10^{-3}$	0,2*

* - à 300 °K et $\nu = 1,15.10^{8}$ cm^{-3}

L'étroite corrélation entre n_{o3} (niveau 3) et ν permet de déduire le coefficient de capture s_3 qui résulte de l'équilibre exprimé par l'égalité :

$$s_3 \frac{\nu \bar{v}}{4} = \frac{n_{o3}}{\tau_3} \qquad (25 \text{ bis})$$

Nous trouvons :

$$s_3 = 8,3 . 10^{-2}$$

Enfin la droite moyenne obtenue en portant $\log \frac{1}{\tau_o}$ en fonction de E (équation 6) permet de déduire la valeur de T_i :

$$T_i = 1\,300 \text{ °K}$$

L'erreur relative maximale $\Delta \tau_o / \tau_o$ est comprise entre $\pm$ 40 % (E_3 = 0,15 eV) et $\pm$ 150 % (E_1 = 2,28 eV). L'erreur probable pour τ_{o1} a été évaluée à $\pm$ 54 %. Pour E, l'erreur relative dépend essentiellement de la mesure de T : elle est inférieure à $\pm$ 6 % et probablement voisine, d'après nos réseaux de courbes de $\pm$ 2 %.

4.2. - L'oxyde de carbone et la face (110) du nickel

Cette étude qui a suivi celle du nickel polycristallin a été conduite de la même manière. La figure 25 est une courbe type de désorption thermique. Dans le tableau 2

ci-dessous, nous n'avons pas considéré le niveau 3 précédent qui apparaissait comme physisorbé. Par contre un niveau intermédiaire est apparu sur lequel nous reviendrons.

Tableau 2

LIAISONS CO-Ni (110)

Niveau	E (eV)	$\frac{\Delta S}{R}$	T_s (°K)	$\frac{E}{RT_s}$	τ_o (s)	n_o (10^{12} cm^{-2})
1	1,98	- 7,15	970	23,7	$6,3.10^{-11}$	550*
2	0,60	- 19,3	610	11,5	2.10^{-5}	55*
3	0,17	- 24,2	380	5,27	4.10^{-3}	30**

* - après 10^5 s.

** - à 7.10^3 s.

La valeur de T_i, température isocinétique a été trouvée égale à :

$$T_i = 1\,180\ °K$$

L'effort principal s'est alors reporté sur la cinétique de capture de CO à 300 °K.

Nous avons tracé à la figure 26 l'évolution en fonction du temps des densités de surface n_1, n_2 et n_3 pour une densité ν en phase gazeuse maintenue constante (6.10^9 cm^{-3}) entre deux désorptions thermiques successives, pendant près de trois semaines. Le contrôle spectrométrique nous assurait par ailleurs que le gaz CO était pur à mieux que 10^{-4} près. On remarque que la croissance de la population à plus forte énergie de liaison (n_1) est monotone, tandis que celle de n_3 (liaison de chimisorption la plus faible) passe par un maximum entre 6.10^3 et 1.10^4 secondes).

La courbe relative à n_1 peut être traitée suivant l'équation d'ELOVICH intégrée (1) et l'on obtient ainsi la figure 27. D'après (1) on a en effet :

$$n = \frac{1}{c} \log_e \left(1 + \frac{t}{t_o}\right) \qquad (27)$$

avec $bct_o = 1$.

Les trois paramètres de cette équation valent ici respectivement $9,8.10^{10}$ cm^{-2} s^{-1}, $6,8.10^{-15}$ cm^2 et $1,5.10^3$ sec. Le coefficient de capture s_1 de CO dans le niveau 1 est représenté en fonction du taux de couverture θ à la figure 28. Sa valeur maximale est $5,3.10^{-4}$ - soit environ $\sigma_1 = 1.10^{-18}$ cm^2 pour $n_s = 5,5.10^{14}$ - lorsque $\theta = 1,5.10^{-1}$ (figure 28).

Pour $\theta < 10^{-1}$ lorsque l'on élève la pression on note que $\frac{d s_1}{d \nu} < 0$. Ainsi

avec $\nu = 1,6.10^{11}$ cm^{-3} et pour $\theta = 2.10^{-2}$ on trouve $s_1 = 7.10^{-5}$ contre 3.10^{-4} avec $\nu = 6.10^{9}$ cm^{-3} et pour la même valeur de θ. Le rapport de ces deux valeurs du coefficient de capture est presque égal à l'inverse de la racine carrée du rapport des densités en phase gazeuse.

D'autre part si l'on porte la surface de nickel à 450 °K avec $\nu = 6.10^{9}$, conditions dans lesquelles le temps de séjour moyen de CO adsorbé (niveau 3) est de l'ordre de $1,6.10^{-1}$ seconde, on remarque que après 6.10^{4} secondes la population du niveau 1 n'a pas dépassé 4.10^{13} cm^{-2}, ce qui donne une valeur moyenne de s_1 égale à 9.10^{-6} ($\sigma_1 = 1.10^{-20}$ cm^2), donc très faible.

L'ensemble des données expérimentales de la cinétique est admirablement reproductible, nonobstant les longues périodes d'exposition de la surface où il faut éviter la contamination par des impuretés. Dans ce but nous avons alternativement déterminé un grand nombre de points n_1 (t), soit après des traitements thermiques de 10 heures sous très basse pression, soit après nettoyage de la surface par bombardement ionique (argon) suivis de recuits à 800 °C, pour une suite croissante de durées d'exposition t_1, t_2 ... t_n avec $t_n = 2,12.10^{5}$ secondes. Nous n'avons heureusement pas trouvé une quelconque différence entre les résultats obtenus après l'une ou l'autre préparation de la surface. De plus, les deux monocristaux (110) utilisés successivement ont le même comportement général.

4.3. - L'oxyde de carbone et la face (0001) du cobalt

C'est aussi par la méthode de dissociation thermique que nous avons examiné l'interaction CO-Co (0001). L'ordre de la surface est plus proche de celui de Ni (111) que de celui de Ni (110). Les paramètres sont d'ailleurs très voisins : 2,51 Å pour Co et 2,48 Å pour Ni [43] . Les observations expérimentales sont toutefois comparables à celles du système CO-Ni (110). On trouve ici également quatre niveaux d'énergie de liaison la plus faible d'entre elles devant être associée à une forme d'adsorption physique : très forte dépendance de la population n_4 de la pression et de la température. Par une méthode qui sera exposée à propos du complexe de surface CO-Mo, E_4 a été trouvé égal à 0,13 eV et $s_4 = 0,11$ à 300 °K. Le tableau 3 ci-dessous donne les valeurs caractéristiques des trois premiers niveaux.

Tableau 3

LIAISONS CO-Co (0001)

Niveau	E (eV)	$\frac{\Delta S}{R}$	T_s (°K)	$\frac{E}{RT_s}$	τ_o (s)	n_o (10^{12} cm^{-2})
1	2,04	- 5,2	970	24,3	$8,8.10^{-12}$	800
2	0,73	- 15,6	640	13,3	$5,1.10^{-7}$	80
3	0,18	- 23,5	375	5,5	$1,9.10^{-3}$	10^{*}

* - à 10^4 secondes, $\nu = 5.10^8$ cm^{-3}

La valeur de la température isocinétique est :

$$T_i = 1\,200\ °K$$

L'enregistrement de la dérivée $\frac{d\nu}{dT}$ en fonction de T (figure 29) fait systématiquement apparaître un accident de la courbe à 1 040 °K ; il n'a pas été possible de l'amplifier en jouant sur les paramètres de la cinétique de capture (ν, t, T) et par conséquent de le détacher du pic principal à 970 °K. Il s'agit cependant d'un niveau d'énergie dont la valeur (obtenue par extrapolation) serait voisine de 2,25 eV et pour lequel l'énergie d'activation d'adsorption est élevée; compte tenu de la précision des mesures de densité, la densité n_o de ce niveau est inférieure à 10^{12} cm^{-2} après 2.10^4 secondes.

4.4. - L'oxyde de carbone et la face (110) du palladium

Comme pour le nickel et le cobalt, après découpe et préparation de l'échantillon, nous avons considéré la dissociation thermique du complexe de surface formé par CO.

La reproductibilité des résultats dépend ici très fortement du soin apporté à la préparation de la surface qui, apparemment, se pollue beaucoup plus facilement que celle des métaux déjà mentionnés. De plus, il est important d'éviter au maximum des impuretés dans la phase gazeuse : par exemple 0,1 % de H_2O provoque lors de la montée en température, une forte production de CH_4 caractérisée au spectromètre par le fragment CH_3 (masse 15). On peut d'ailleurs suivre dans ce cas l'évolution des traces de H_2. On a trouvé quelquefois des valeurs n_o égales à quelques 10^{12} cm^{-2} : un bombardement ionique de la surface suivi d'un recuit à 900 °C à basse pression ($\nu = 2.10^7$) restitue n_o à 5.10^{14} cm^{-2}.

L'ensemble des courbes $\frac{d\nu}{dT}$ en fonction de T montre qu'ici encore on a quatre niveaux d'énergie, dont le dernier à très faible énergie est très dépendant de la pression et de la température quant à sa population.

Le tableau 4 ci-dessous résume les résultats expérimentaux relatifs aux para-

mètres essentiels de l'interaction.

Tableau 4

LIAISONS CO-Pd (110)

Niveau	E (eV)	$\frac{\Delta S}{R}$	T_s (°K)	$\frac{E}{RT_s}$	τ_o (s)	n_o (10^{12} cm^{-2})
1	2,4	- 5,7	1 090	25,4	$1,32.10^{-11}$	500
2	1,96	- 8,5	995	22,8	$1,88.10^{-10}$	60
3	0,39	- 19,2	434	10,4	$3,88.10^{-5}$	50*
4	0,21	- 23	348	7	$1,43.10^{-3}$	1**

* - à 10^4 secondes

** - à 300 °K et $\nu = 8.10^7$ cm^{-3}

Le coefficient de capture de CO pour le niveau 4 ressort à $s_4 = 0,2$ ($\sigma_4 = 4.10^{-16}$ cm^2). D'autre part, comme pour Ni (110), s_1 dépend de n_3 et le niveau 3 est chronologiquement le dernier à apparaître sur la surface.

La température isocinétique est trouvée égale à :

$$T_i = 1\,380\ °K$$

4.5. - L'oxyde de carbone et le molybdène polycristallin

Ce couple, qui en fait a été étudié immédiatement après le nickel polycristallin - oxyde de carbone, a été considéré du triple point de vue de la dissociation thermique du complexe de surface, de l'interaction des électrons de 10 à 150 eV avec CO adsorbé, et enfin de la réflexion des électrons lents de 5 à 20 eV.

4.5.1. La dissociation thermique

A nouveau nous avons quatre niveaux d'énergie de liaison bien nets, le dernier d'entre eux étant encore très dépendant de ν et de T au voisinage de la température ambiante. Pour celui-ci la relation :

$$\frac{n_4}{\tau_4} = s_4 \frac{\bar{v}\,\nu}{4} \qquad (25\ bis)$$

permet d'écrire :

$$\frac{E_4}{RT} = \log_e n_4 + \frac{n_4}{n_{s4}} + \text{constante} \qquad (28)$$

Si l'on adopte pour s l'expression usuelle :

$$s = s_o \left(1 - \frac{n}{n_s}\right) \qquad (29)$$

où s est le coefficient de capture correspondant à la densité n, n_s le nombre maximum de sites d'adsorption par unité de surface et s_o la valeur de s pour n = 0. τ est pris ici dans le formalisme d'ARRHENIUS.

Comme $\frac{n}{n_s}$ est en général très petit, on voit donc qu'en portant $\log_e n_4$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient une droite dont la pente est une mesure de E_4. La figure 30 montre les courbes ν (T) pour des valeurs croissantes de To et la figure 31 correspond à la relation (28). Elle fait apparaître une énergie de désorption E_4 de 0,2 eV. Cette valeur n'a de sens que pour autant l'on admet s_o = constante lorsque la température varie. Bien qu'il en soit ainsi dans la littérature [9] nous discuterons cette hypothèse au chapitre suivant. Sous cette réserve et en utilisant la valeur de τ à 300 °K déterminée par désorption électronique [36] , trouvée égale à $1,2.10^2$ secondes, on déduit $\tau_o = 4,4.10^{-2}$ secondes et $\Delta S/R = -26,5$. Pour $\nu = 8.10^7$ cm^{-3} on a à 300 °K $n = 4.10^{12}$ cm^{-2} et les valeurs de s_{o4} et σ_4 sont respectivement 4.10^{-2} et $1,4.10^{-15}$ cm^2.

Les caractéristiques des niveaux d'énergie qui correspondent à des liaisons de chimisorption sont résumées dans le tableau 5 ci-dessous :

Tableau 5

LIAISONS CO-Mo

Niveau	E (eV)	$\frac{\Delta S}{R}$	T_s (°K)	$\frac{E}{RT_s}$	τ_o (s)	n_o (10^{12} cm^2)
1	2,85	+ 4,85	990	33,3	4.10^{-15}	2
2	1,32	- 1,5	565	27	$1,6.10^{-10}$	1
3	0,88	- 7,3	485	21	4.10^{-10}	2
4	0,20	- 26,5	-	-	$4,4.10^{-2}$	4

La température isocinétique T_i est :

$$T_i = 1\,890 \text{ °K}$$

Au bout de deux heures la population du niveau 3, à température ambiante et pour $\nu = 10^8$ cm^{-3} est déjà de l'ordre de 2.10^{12} tandis que celle du niveau 1 est environ 5.10^{11} cm^{-2}, et celle du niveau 2 pratiquement nulle ($< 10^{10}$ cm^{-2}). Si l'on porte le temps d'exposition à $2,5.10^5$ secondes, n_1 passe à 2.10^{12} cm^{-2}.

La valeur de E_1 est indépendante de celle de n_1.

4.5.2. - La désorption par bombardement d'électrons lents

L'équation de base de la cinétique est la relation (22) à laquelle il faut adjoindre la relation (19) pour le volume V et, dans le cas où il y a production d'ions par les électrons incidents, une équation de la forme :

$$n_i - \sigma^+ n_e n = 0 \qquad (30)$$

où σ^+ est la section efficace d'ionisation sur la surface et n_i le nombre d'ions produits par unité de temps et de surface.

Pour $\frac{dn}{dt} = 0$, ces différentes relations permettent d'écrire :

$$\frac{n}{n_s} = \frac{\sigma_p \bar{v} \nu}{4\left(\frac{1}{\tau} + \sigma_e n_e\right) + \sigma_p \bar{v} \nu} \qquad (31)$$

$$\frac{n}{n_s} = \frac{\nu}{\nu + \nu_1} \qquad \text{avec :} \qquad (31 \text{ bis})$$

$\nu_1 = \frac{4}{\sigma_p \bar{v}} \left(\frac{1}{\tau} + \sigma_e n_e\right)$. A n_e constant et ν variable on peut donc expérimentalement déterminer ν_1, et à ν constant mais n_e variable on a $\nu_1 (n_e)$ pour cette valeur particulière de ν. Si $\tau \sigma_e n_e << 1$, c'est-à-dire pour de faibles flux d'électrons, on détermine le rapport $\frac{n_o}{n_s}$.

Pour Co = $\frac{dn}{dt} = 0$, on trouve à partir de (19) et (22), l'indice 0 se rapportant comme d'habitude à la situation juste avant l'arrivée sur la surface du flux n_e,

$$\frac{\tau \sigma_e}{n_o} = \frac{a}{V n_e \nu_o} \left(1 - \frac{n}{n_o}\right) \qquad (32)$$

et si $\tau \sigma_p \nu_o \bar{v} \ll 4$, lorsqu'on passe brusquement d'une valeur finie de n_e à $n_e = 0$ (réadsorption partielle du gaz CO), on a :

$$\frac{\nu - \nu_o}{\nu_2 - \nu_o} = \exp - \left[\left(\frac{1}{\tau} + \frac{\sigma_p \bar{v} a n_s}{4 V}\right) t\right] \qquad (33)$$

où ν_2 est la densité d'équilibre à $n_e = n_e$ et ν_o, celle qui correspond à $n_e = 0$.

Les deux hypothèses $\tau \sigma_e n_e \ll 1$ et $\tau \nu_o \sigma_p \bar{v} \ll 4$ nous sont suggérées par l'expérience dans l'interaction des électrons avec le niveau 4 du complexe Mo-CO de la dissociation thermique.

Pour le niveau 3, le cas intéressant à considérer est celui où $\tau \gg \frac{4}{\sigma_p \bar{v} \nu} \gg \frac{1}{\sigma_e n_e}$. En d'autres termes la constante de temps de la désorption naturelle τ est plus grande que celle qui caractérise l'adsorption, celle-ci étant à son tour plus grande que la constante de temps de la désorption électronique.

Dans ces conditions, on a en phase gazeuse :

$$\nu - \nu_o = \frac{\sigma_e n_e n_s a}{Co - \bar{V} \sigma_e n_e} \left[\exp(-\sigma_e n_e t) - \exp\left(-\frac{Co}{\bar{V}} t\right) \right] \quad (34)$$

et lorsque $n_e = 0$, la réadsorption est représentée par :

$$n = \frac{n_s \sigma_p \bar{v} \nu \tau}{4 + \sigma_p \bar{v} \nu \tau} \left[1 - \exp\left(- \frac{t}{\tau} - \frac{\sigma_p \bar{v} \nu t}{4} \right) \right] \quad (35)$$

$$n \neq\!\!= n_s \left[1 - \exp\left(- \frac{t}{\tau} - \frac{\sigma_p \bar{v} \nu t}{4} \right) \right] \quad (35 \text{ bis})$$

Pourvu que $Co \gg \bar{V} \sigma_e n_e$, la décroissance de ν d'après l'équation (34) et aussi celle de n_i qui est proportionnel à n se feront suivant $e^{-\sigma e n_e t}$ d'où une détermination de σ_e. Le facteur préexponentiel de (34) donne alors n_s qui peut être aussi calculé en intégrant (19) :

$$n_s = \frac{Co}{a} \int_o^\infty (\nu - \nu_o) \, dt \quad (36)$$

Nous avons représenté à la figure 32 l'allure de la courbe ν (t) en échelle arbitraire - pour limiter les phénomènes de paroi, les $\frac{\Delta \nu}{\nu_o}$ sont petits en fait. On voit qu'à un échelon de courant n_e appliqué à t_o correspond pour Co = 0 une variation $\Delta \nu$ qui ne s'annule pas lorsqu'on fait $n_e = 0$, à $t = t_1$. Si, pour la valeur asymptotique de ν correspondant à t_2, on évacue le système (Co $\neq$ 0), on tend vers une nouvelle valeur d'équilibre ν'_0. En t_3 on fait à nouveau Co = 0 en fermant la vanne de la rampe de pompage et l'on revient naturellement à la pression de référence correspondant à ν_o. Un nouvel échelon de courant de t_4 à t_5 donne une variation $\Delta \nu$ plus faible que la précédente et la suppression du bombardement électronique ramène avec une loi exponentielle à la densité ν_o. L'intervalle de temps de t_1 à t_4 est de l'ordre de 10^3 secondes et ν est voisin de 10^8 cm^{-3}. La figure 33 correspond, avec des courants d'électrons analogues ($10^{13} < n_e < 10^{14}$ cm^{-2}.s^{-1}) à l'évolution de ν pour la même séquence que précédemment sauf que Co $\neq$ 0. Enfin à la figure 34 on a représenté au lieu de ν, la variable n_i encore pour deux échelons successifs de courant séparés par un intervalle où $n_e = 0$. Pour toutes ces expériences l'énergie des électrons est

voisine de 100 eV. La signification des figures 32 à 34 est claire : on a affaire à deux sortes d'interactions : la première correspond à une liaison Mo-CO pour laquelle le coefficient de capture de CO et l'inverse du temps de séjour τ sont relativement grands ; nous l'avons identifiée par la suite avec le niveau 4 de la dissociation thermique ; la seconde sorte d'interaction correspond à une liaison pour laquelle à la fois le coefficient de capture et l'inverse du temps de séjour sont faibles. Si bien que le niveau correspondant, complètement dissocié dans l'intervalle de temps $t_1 - t_o$, n'a pas le temps de se reconstituer pendant la période où $n_e = 0$. En chauffant la surface pendant l'application du courant d'électrons, après trois à quatre heures d'exposition à une densité $\nu \simeq 2.10^9$ cm^{-3}, on obtient la figure 35 qui représente l'évolution du courant ionique en fonction de la température. Elle montre clairement que le second niveau intéressé par le bombardement électronique - à la précision près de ces mesures - est le niveau 3 de la dissociation thermique.

Nous pensons qu'il est utile ici de faire remarquer que les cellules de mesure, pour autant que l'on s'intéresse aux ions de surface, doivent être considérées aussi comme des jauges à ionisation pour le gaz de densité ν. Il importe par conséquent qu'elles soient de très mauvaises jauges à ionisation - très faible sensibilité - afin d'éviter la superposition du courant d'ions de surface et d'un courant d'ions de volume comparable. En choisissant suivant les cas d'espèces les potentiels d'électrodes cet effet peut être suffisamment réduit et même supprimé. La figure 36 montre un exemple de caractéristique "jauge" du premier tube utilisé. La sensibilité S_j est plus faible d'un facteur 100 environ que celle des jauges à ionisation conventionnelles. Dans ce cas de figure, les corrections à apporter au courant d'ions de surface n_i brut sont négligeables ou nulles au-dessous de 10^{-6} Pa ($\nu \simeq 2.10^8$ cm^{-3}). Revenant aux résultats expérimentaux de l'interaction entre les électrons et CO adsorbé, nous avons transcrit à la figure 37, $\frac{n}{n_s}$ en fonction de ν. C'est l'arc d'hyperbole de l'équation (32 bis), pour lequel on trouve $\nu_1 = 5,35.10^8$ cm^{-3} lorsque $n_e = 1.10^{13}$. Il s'agit évidemment du complexe CO-Mo indicé 4 en dissociation thermique.

La figure 38 représente n_i (n_e) lorsque Co = 0, d'où l'on déduit $\frac{n_4}{n_{o4}}$ en fonction de n_e et n_i en fonction de $(n_e)^{1/2}$: cette courbe peut être assimilée à une droite lorsque $n_e > 2.10^{13}$ cm^{-2} . s^{-1} et ce résultat est retrouvé analytiquement à partir des équations (19), (22) et (30). La figure 39 suivante montre la variation de σ_4^+ lorsque l'énergie des électrons incidents varie. Elle présente un maximum peu accusé vers 75 eV. Le seuil d'apparition des ions est évalué à 15,3 eV sans correction de la chute de potentiel dans la cathode et des potentiels de contact. En apportant ces corrections, le potentiel d'apparition (PA), T, des ions est 14,6 eV $\pm$ 0,2 eV. L'exploitation des courbes des figures 32 à 39 conduit aux données suivantes :

$$\tau_4 \, \sigma_e = 2,15.10^{-14} = 5,55.10^{-27} \, n_o$$

$$n_s = 7 \, n_o \qquad\qquad \sigma_p \, \bar{v} \, \tau_4 = 8,7.10^{-9}$$

$$\frac{1}{\tau_4} + \frac{\sigma_p \, \bar{v} \, n_s \, a}{4 \, V} = 1.10^{-1}$$

d'où l'on tire les valeurs des paramètres reportés au tableau 6. Les résultats relatifs au niveau d'énergie 3 du complexe Mo-CO ont permis de vérifier que le rapport $\frac{n_i}{n_e}$ à t_o est indépendant de n_e. C'est ce que montre la figure 40. La figure suivante 41 donne l'expression $\frac{1}{\tau_3} + \frac{\sigma_p \, \bar{v} \, \nu}{4}$ en fonction de ν. La précision graphique est faible pour la mesure de $\frac{1}{\tau_3}$ l'ordonnée à l'origine. D'après la précision expérimentale on peut seulement affirmer que $\tau_3 \geqslant 5.10^5$ sec. Cette inégalité donne aussi $\sigma_p \leqslant 1,8.10^{-16}$ cm^2, et l'on trouve par ailleurs $n_o = n_s = 1,7.10^{12}$ cm^{-2}. On a encore, en utilisant la relation (34), $\sigma_e = 4.10^{-17}$ cm^2, et la relation (30) $\sigma_3^+ \, n_o = 2,5.10^{-7}$. On en déduit les paramètres du tableau 6 ci-dessous, pour des électrons de 100 eV et des densités de CO voisines de 10^8 cm^{-3} à 300 °K. La nature des ions de surface est précisée soit par les mesures effectuées dans le second tube utilisé, (fig. 17), soit par les indications du spectromètre de masse (pics principaux et fragments).

Tableau 6

INTERACTION DES ELECTRONS LENTS ET DU COMPLEXE CO-Mo

Niveau	n_s (10^{12})	n_o (10^{12})	σ_e (10^{-17})	σ^+ (10^{-20})	$\frac{\sigma^+}{\sigma_e}$ (10^{-4})	σ_p (10^{-15})	τ (10^3)	$(PA)_+$ (eV)	Ion
3	1,7	1,7	4	15	3,7	$\leqslant$ 0,18	$\geqslant$ 500	-	O^+
4	27	3,8	18	8	4,4	1,55	0,12	14,6	CO^+

Nous n'avons pas mesuré les valeurs de σ^+ relatives aux niveaux 1 et 2 du complexe de surface CO-Mo : la sensibilité du montage expérimental ne le permettait pas. Elle donne cependant une borne supérieure pour σ_1^+, et σ_2^+ que nous estimons inférieurs à 5.10^{-21} cm^2.

4.5.3. - La réflexion des électrons lents sur CO adsorbé

On a utilisé ici la technique du champ retardateur entre la cible et le collecteur d'électrons réfléchis. Comme il faut s'y attendre, les résultats sont d'autant plus facilement reproductibles que l'énergie des électrons incidents est plus grande : cela tient au fait que d'infimes altérations du complexe de surface CO-Mo sont d'autant mieux traduites que cette énergie est plus basse. A 6 ou 7 eV par exemple, la courbe du courant réfléchi en fonction de la différence de potentiel cible-collecteur est presque chaque fois un cas d'espèce où les plus petits détails de l'histoire antérieure du système gaz-solide entrent en ligne de compte. Nous nous limiterons ici aux électrons d'énergie voisine de 20 eV. La dispersion en énergie est inférieure à 2.10^{-1} volts et ce qui est de beaucoup plus important, elle est constante en valeur et en distribution.

La figure 42 est un diagramme type de mesures qui montre le courant de la cible I_i , celui du collecteur I_c et leur dérivée au signe près étant entendu que leur somme est constante. Comme c'est l'usage, le coefficient de réflexion r est défini par :

$$r = \frac{I_c}{I_c + I_i} \qquad (37)$$

La figure 43 donne r en fonction du temps d'exposition de la surface, initialement propre, à une densité ν d'oxyde de carbone égale à 3.10^{9} cm^{-3}. Sur la même figure on trouve ΔV (t) qui est le glissement du pic de $\frac{d}{d\,Vc}$ (I_c) en fonction du temps. Alors que la croissance de r (t) est monotone, on note sur la seconde courbe une discontinuité pour $10^4 < t < 2.10^4$ secondes. Pour cette pression de CO, la méthode de dissociation thermique relie cette discontinuité à l'apparition du niveau 2 d'énergie. Pour $t = 10^5$ secondes, r et ΔV ont pratiquement atteint leur palier, respectivement 0,14 et 0,24 volt. Le signe de ΔV correspond à une perte d'énergie des électrons réfléchis.

4.6. - L'oxyde de carbone et la face (110) du niobium

Comme c'est le cas pour le palladium, la surface du niobium est extrêmement sensible aux traces d'impuretés et en particulier à l'oxygène qui est facilement adsorbé et dissous. Cette particularité a été signalée par OMAN et DILLON [33] et aussi par R.A. PASTERNAK [44] . S'il existe des impuretés dans CO (par exemple H_2O, H_2), on observe lors d'une dissociation thermique des complexes de surface une importante production de CH_4. Si la surface elle-même est polluée, l'adsorption de CO est négligeable et les densités de population superficielles ne dépassent guère 10^{10} à 10^{11} cm^{-2}. La préparation de la surface et le maintien de son état de propreté sont donc ici essentiels pour la signification des résultats. Les traitements de surface que nous avons déjà indiqués

peuvent s'étaler sur 100 à 150 heures [33].

Pour une surface propre le nombre des niveaux d'énergie caractérisés est cinq pour les liaisons de chimisorption, et, par rapport au molybdène par exemple, cela correspond à un dédoublement des niveaux 1 et 2 de celui-ci. Compte tenu de cette remarque, la cinétique de capture est analogue à celle du molybdène. Le niveau 2 croît d'abord et c'est ensuite l'apparition et la croissance de la population du niveau 5. Dès lors les densités de population des niveaux 1 et 2 croîssent très rapidement. Enfin, après 5 à 6.10^3 secondes pour $\nu = 10^8$ cm^{-3} les populations des niveaux 3 et 4 sont décelables.

La liaison de physisorption (0,3 eV) doit être associée pour $\nu = 3.10^8$ à un coefficient de capture $s_6 = 0,19$ ($\sigma_6 = 1,35.10^{-15}$ cm^2) à 300 °K.

La figure 44 est un exemple de $\frac{d\nu}{dT}$ en fonction de T. Nous avons groupé au tableau 7 les valeurs caractéristiques relatives aux différents niveaux d'énergie de la liaison CO-Nb (110).

Tableau 7

LIAISONS CO-Nb (110)

Niveau	E (eV)	$\frac{\Delta S}{R}$	T_s (°K)	$\frac{E}{RT_s}$	τ_o (s)	n_o (10^{12} cm^2)
1	3,02	- 1,7	1 190	29,4	$2,2.10^{-13}$	300
2	2,47	- 3,4	1 044	27,4	$1,4.10^{-12}$	210
3	1,73	- 6,5	840	23,8	$3,8.10^{-11}$	100
4	1,46	- 7,3	744	22,8	$9,5.10^{-11}$	72
5	0,65	- 12,9	450	16,9	$4,25.10^{-8}$	20
6	0,3	- 17	390	9	$4,9.10^{-6}$	0,4

La température isocinétique qui résulte de la variation de τ_o avec E est telle que :

$$T_i = 1\,760\ °K.$$

4.7. - L'oxyde de carbone et le tungstène polycristallin

La température du fusion du tungstène étant supérieure à 3 600 °K, il n'y a aucune difficulté à obtenir des surfaces propres. Si bien que les résultats obtenus par dissociation thermique du complexe de surface CO-W sont très facilement reproductibles.

Le coefficient de capture de CO pour $\theta = 0,5$ est, à 300 °K, égal à 0,11 ($\nu = 7,5.10^8$ cm^{-3}). Ici encore nous retrouvons dans l'évolution des densités de popula-

tion un phénomène de bascule qui, à la fin (t de l'ordre de 10^3 secondes), est caractérisé par la croissance des densités superficielles n des niveaux à forte énergie et en même temps une décroissance de la densité n du niveau à plus faible énergie de chimisorption. La figure 45 illustre cette évolution pour les trois niveaux à grande énergie groupés d'une part et le niveau de chimisorption à faible énergie d'autre part.

Nous donnons dans le tableau 8 ci-dessous les principales caractéristiques des liaisons telles qu'elles ressortent des désorptions thermiques, à l'exclusion du niveau 5 (physisorption) dont l'énergie a été évaluée à 0,35 eV.

Tableau 8

LIAISONS CO-W

Niveau	E (eV)	$\frac{\Delta S}{R}$	T_s (°K)	$\frac{E}{RT_s}$	τ_o (s)	n_o (10^{12} cm^2)
1	3,36	- 1	1 300	30	1.10^{-13}	(
2	2,93	- 2,1	1 180	28,8	$3,3.10^{-13}$	(590
3	2,24	- 3,8	1 020	27	$2,1.10^{-12}$	(
4	0,81	- 11	505	18,6	$5,7.10^{-9}$	40

La température isocinétique est :

$$T_i = 2\,400\ °K.$$

4.8. - Les paramètres de la relation d'ARRHENIUS

Ces paramètres sont l'énergie E et le facteur préexponentiel τ_o. La température isocinétique résulte comme on l'a déjà indiqué de la représentation de $\log \tau_o$ en fonction de E ; c'est l'équation (6). Aux figures 46 et 47 nous avons transposé cette équation pour les différents couples oxyde de carbone-surface métallique étudiés afin de montrer graphiquement la dispersion des points autour de la droite qui définit T_i. L'intérêt de cette représentation graphique est que l'on se rend compte - même en prenant garde à la précision expérimentale - que l'équation (6) n'est pas rigoureusement vérifiée : elle est meilleure pour Co, Ni et Pd que pour Nb, Mo et W. Il reste cependant que cette équation - qui exprime ce que l'on appelle quelquefois la loi de compensation de CREMER-CONSTABLE - peut être précieuse en première approximation. Et cela d'autant plus, que les températures T_i qu'elle définit sont très voisines des deux tiers des températures T_m de fusion des métaux considérés. T_i est donc en pratique la température dite de TAMMAN en métallurgie.

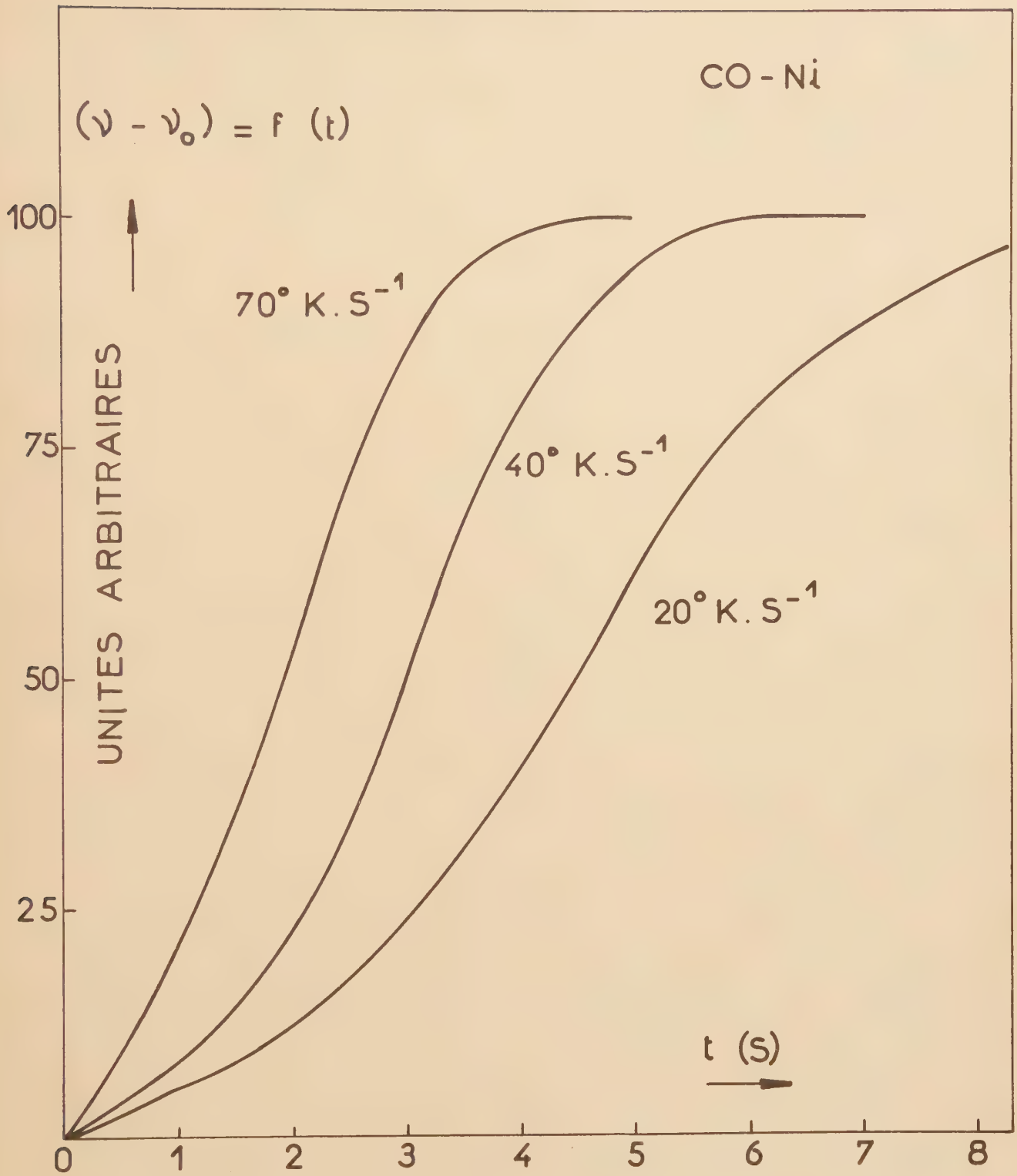


Figure 20 - Allure de la cinétique de désorption en fonction de $\frac{dT}{dt}$

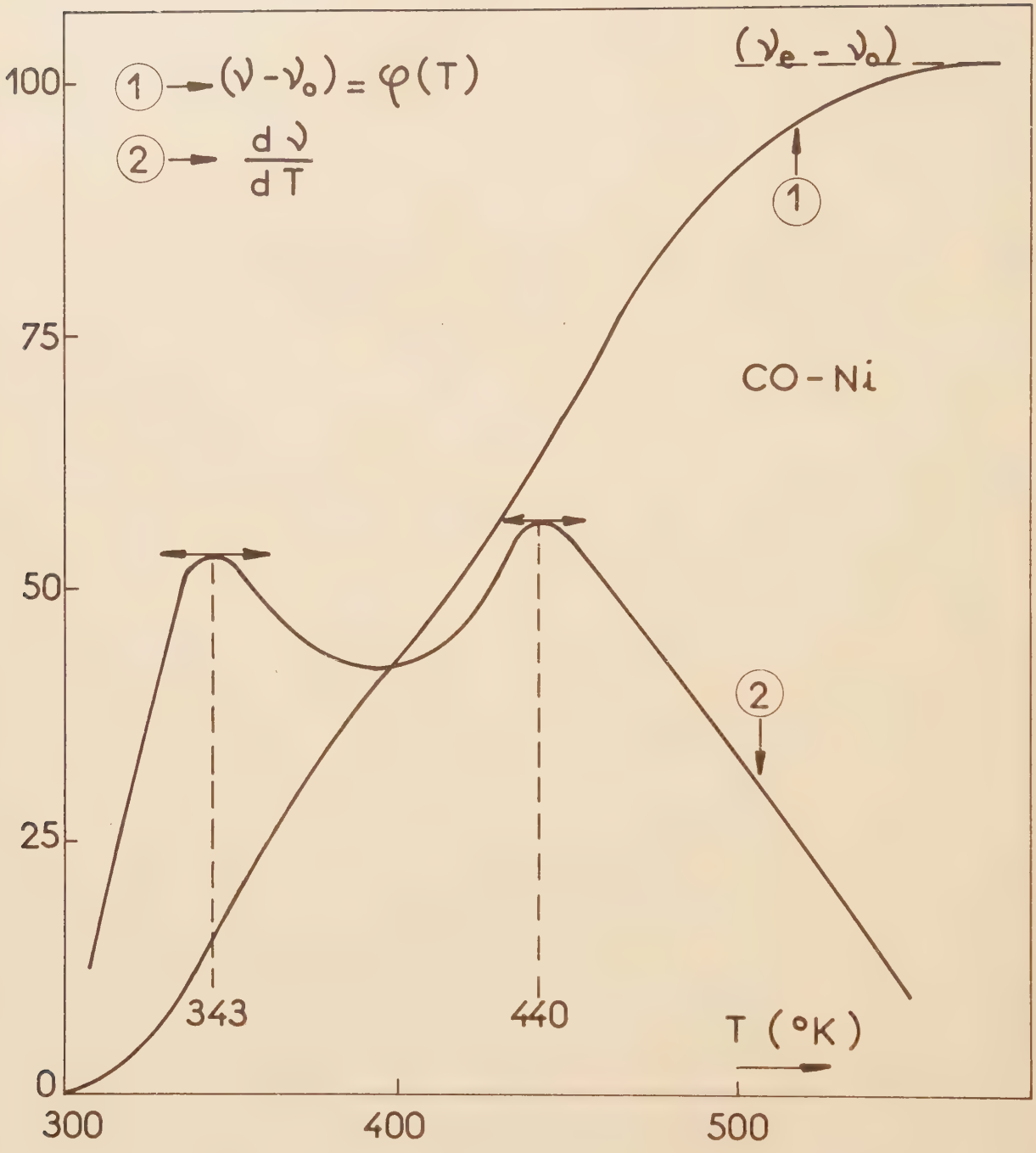


Figure 21 - Oxyde de carbone et nickel polycristallin.
Dissociation des complexes 2 et 3.

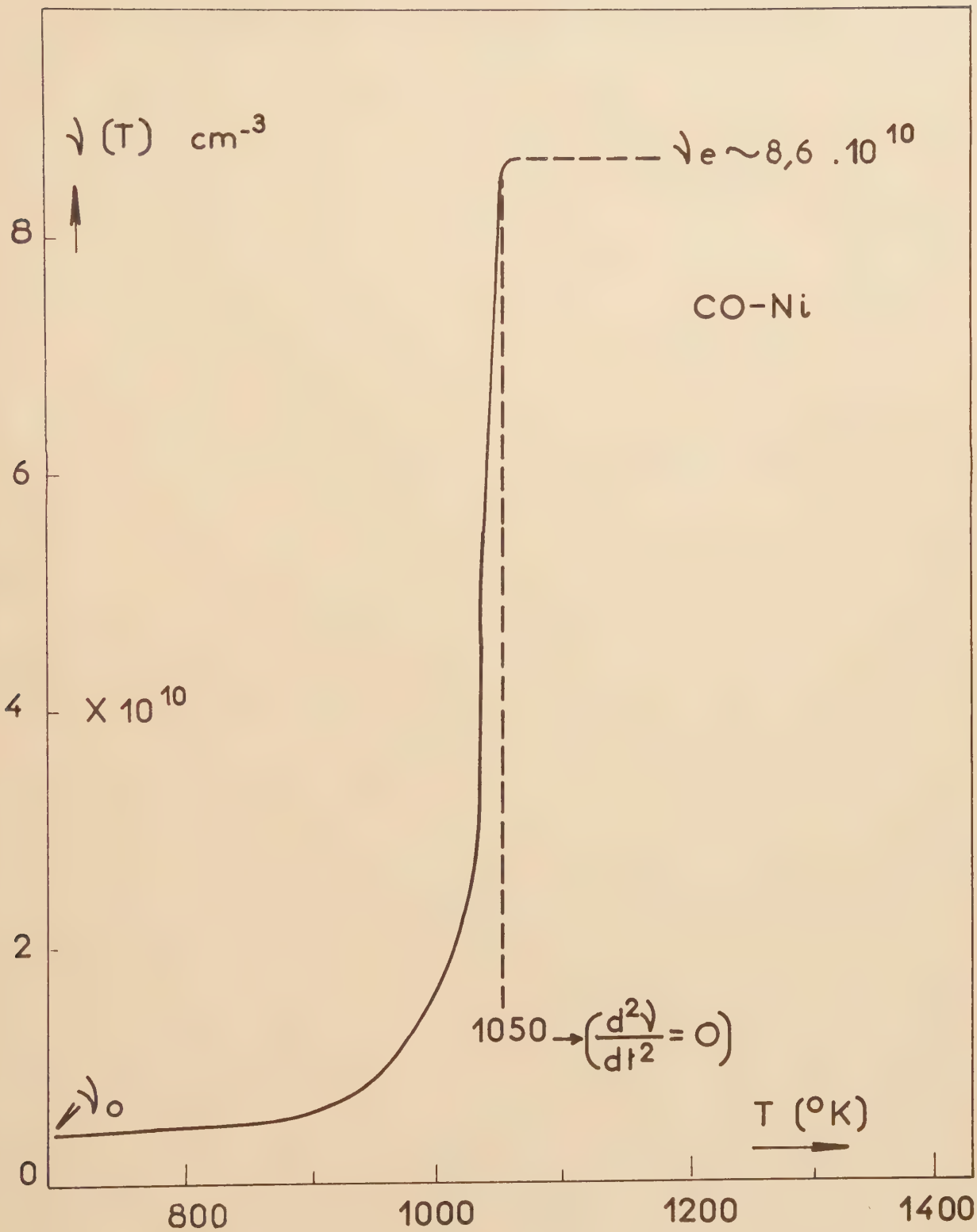


Figure 22 - Oxyde de carbone et nickel polycristallin.
Dissociation du complexe 1.

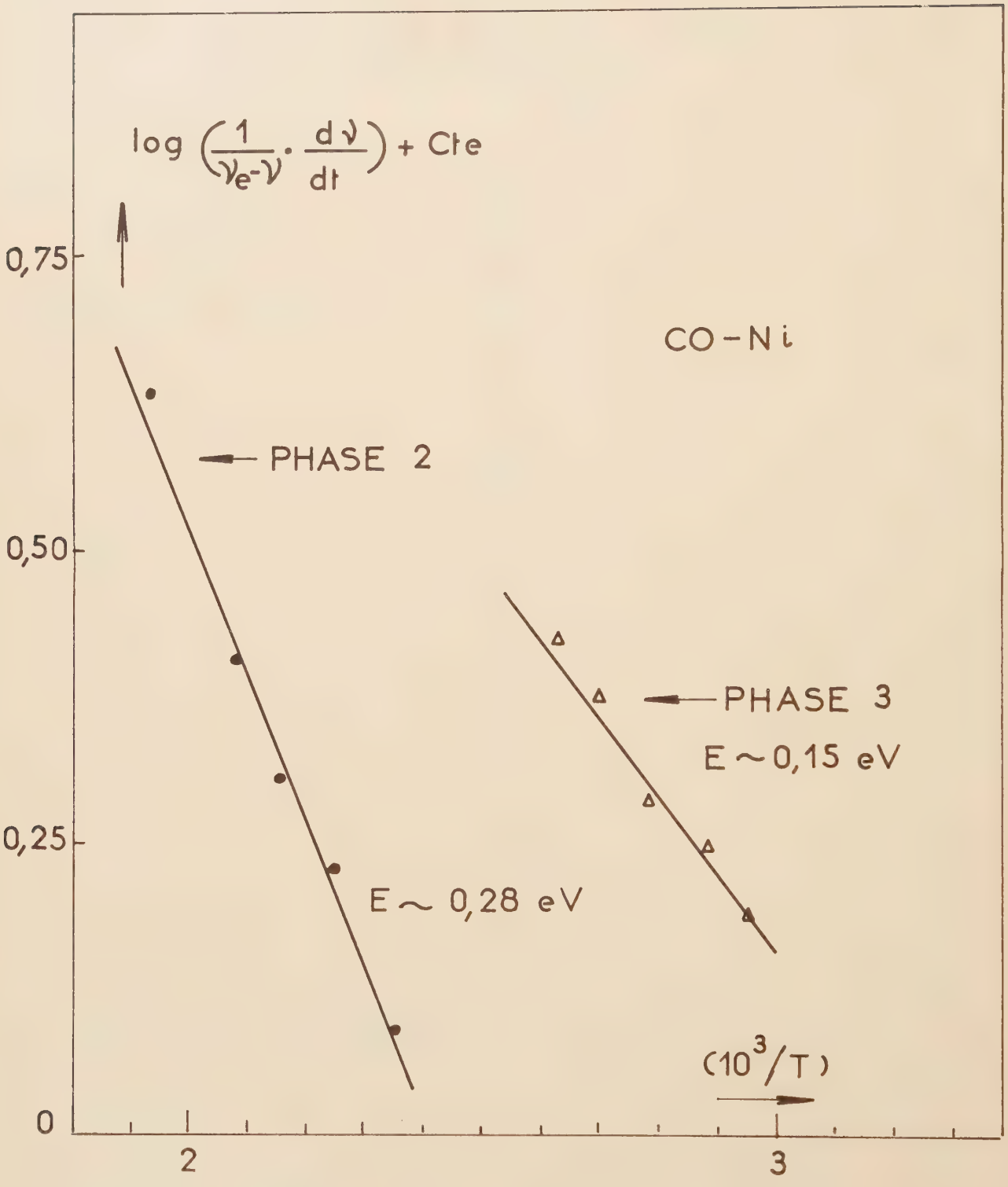


Figure 23 - Oxyde de carbone et nickel polycristallin.
Ordre et énergie des phases 2 et 3.

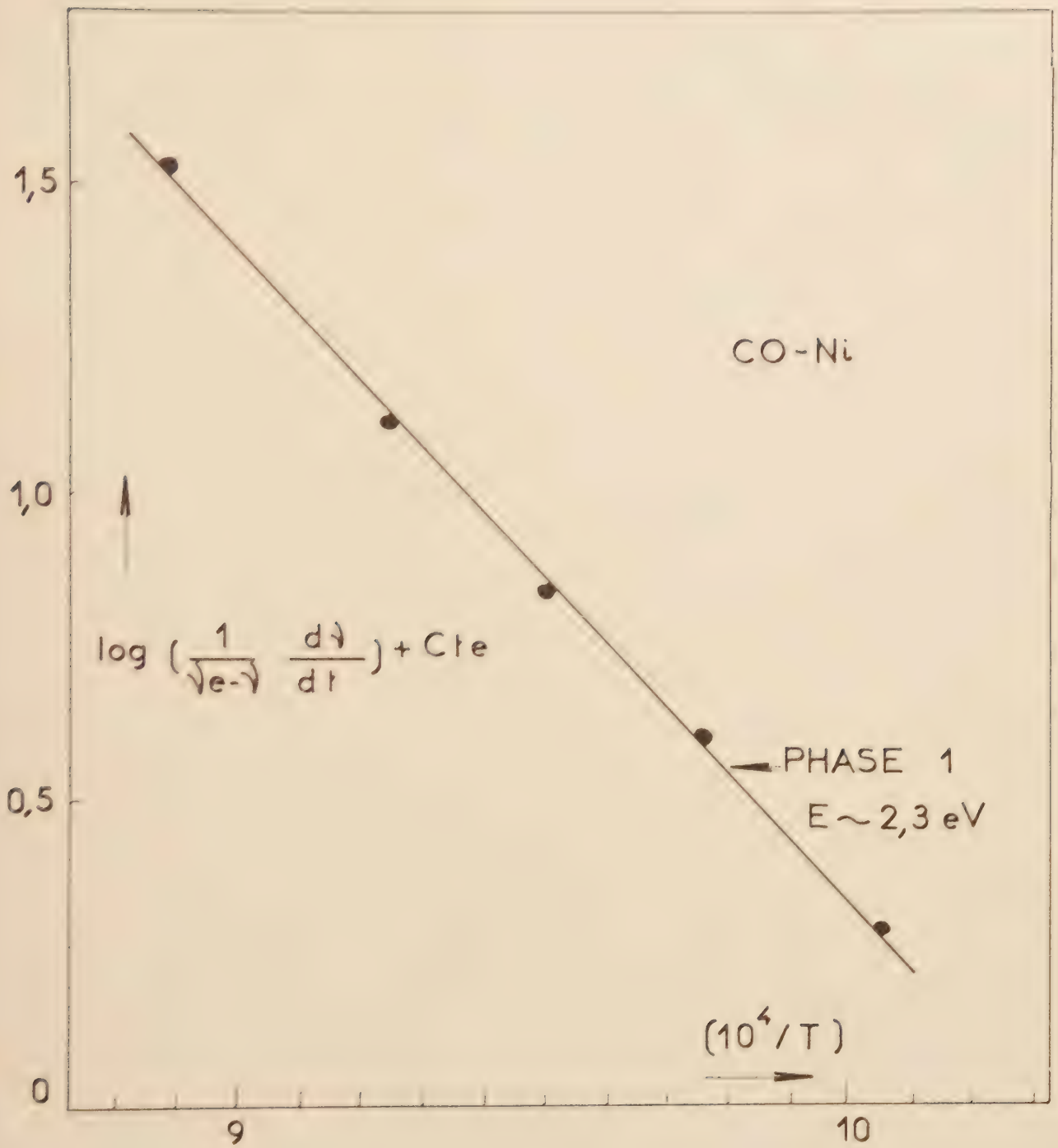


Figure 24 - Oxyde de carbone et nickel polycristallin.
Ordre et énergie de la phase 1.

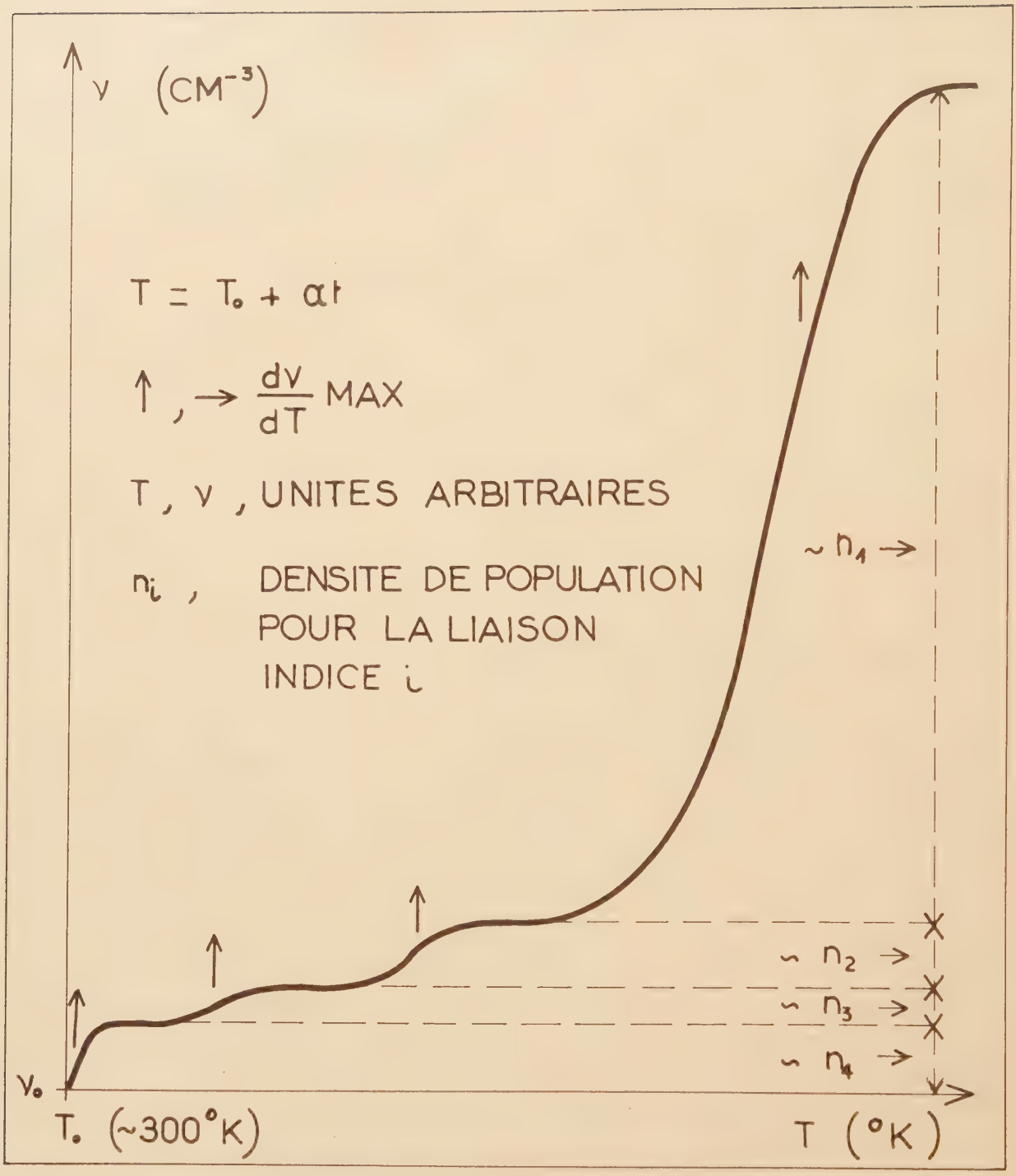


Figure 25 - Oxyde de carbone et nickel (110).
Courbe type de désorption thermique

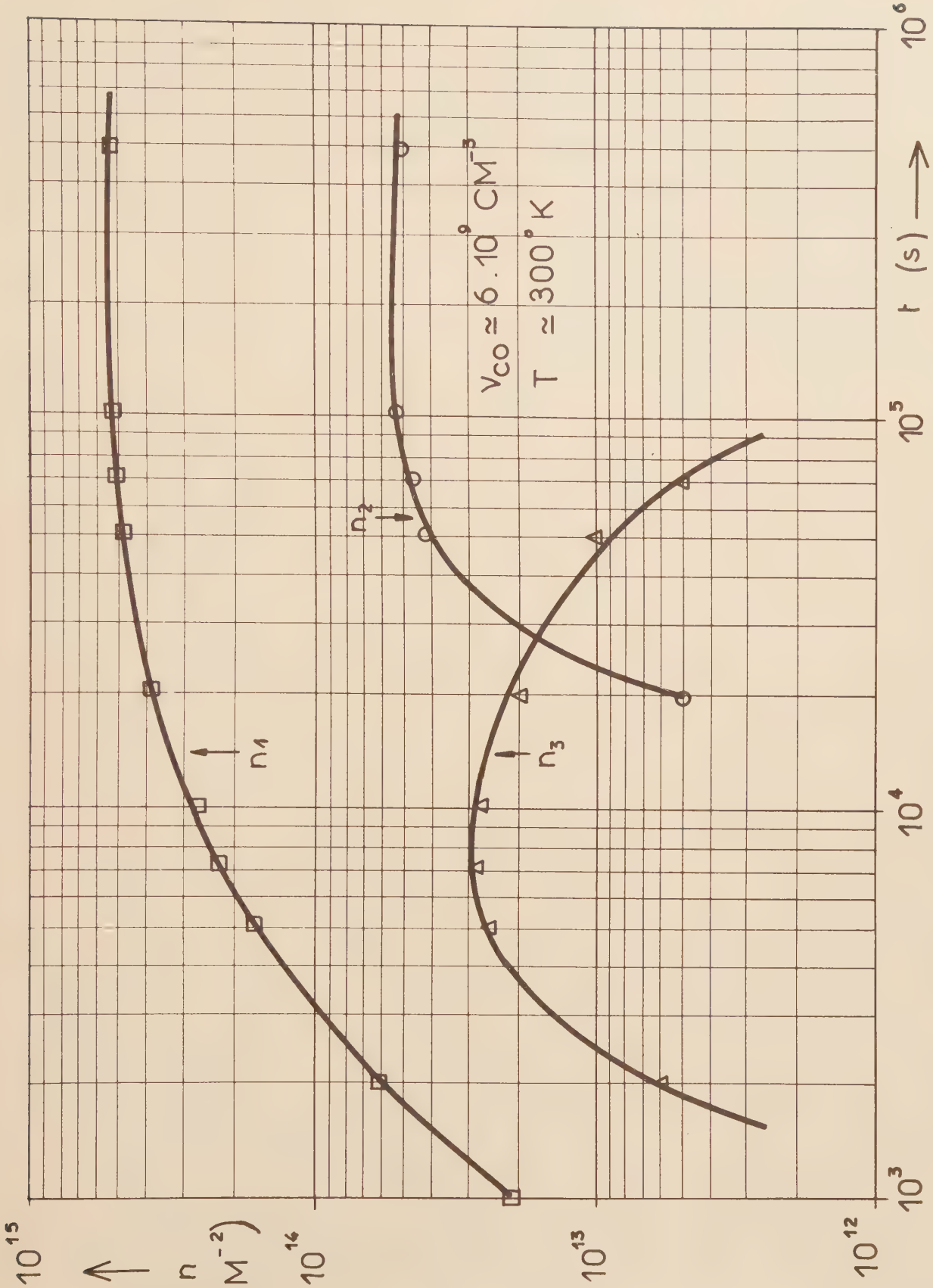


Figure 26 - Cinétique de capture de CO sur Ni (110)

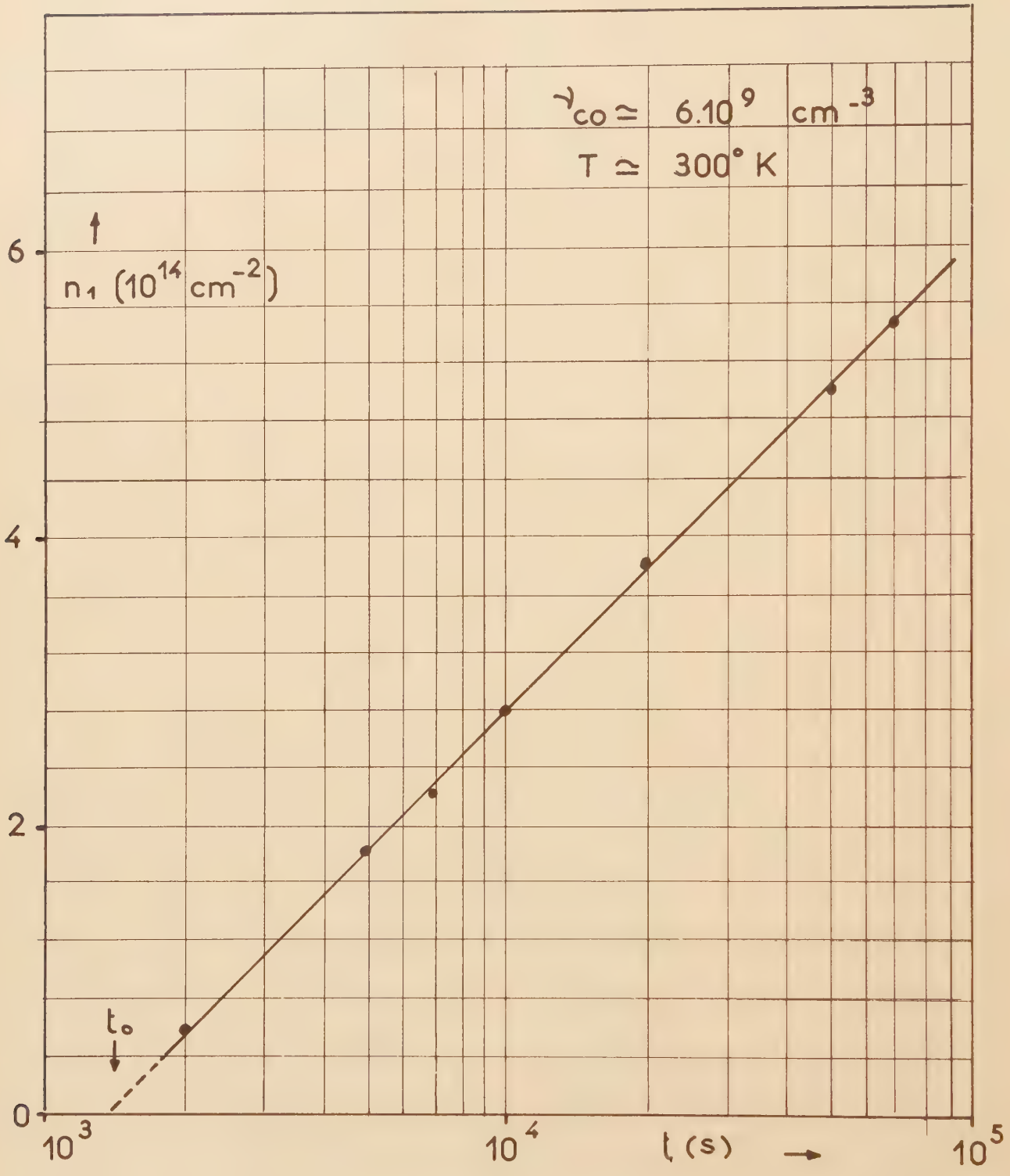


Figure 27 - Equation d'Elovich et capture de CO sur Ni (110)

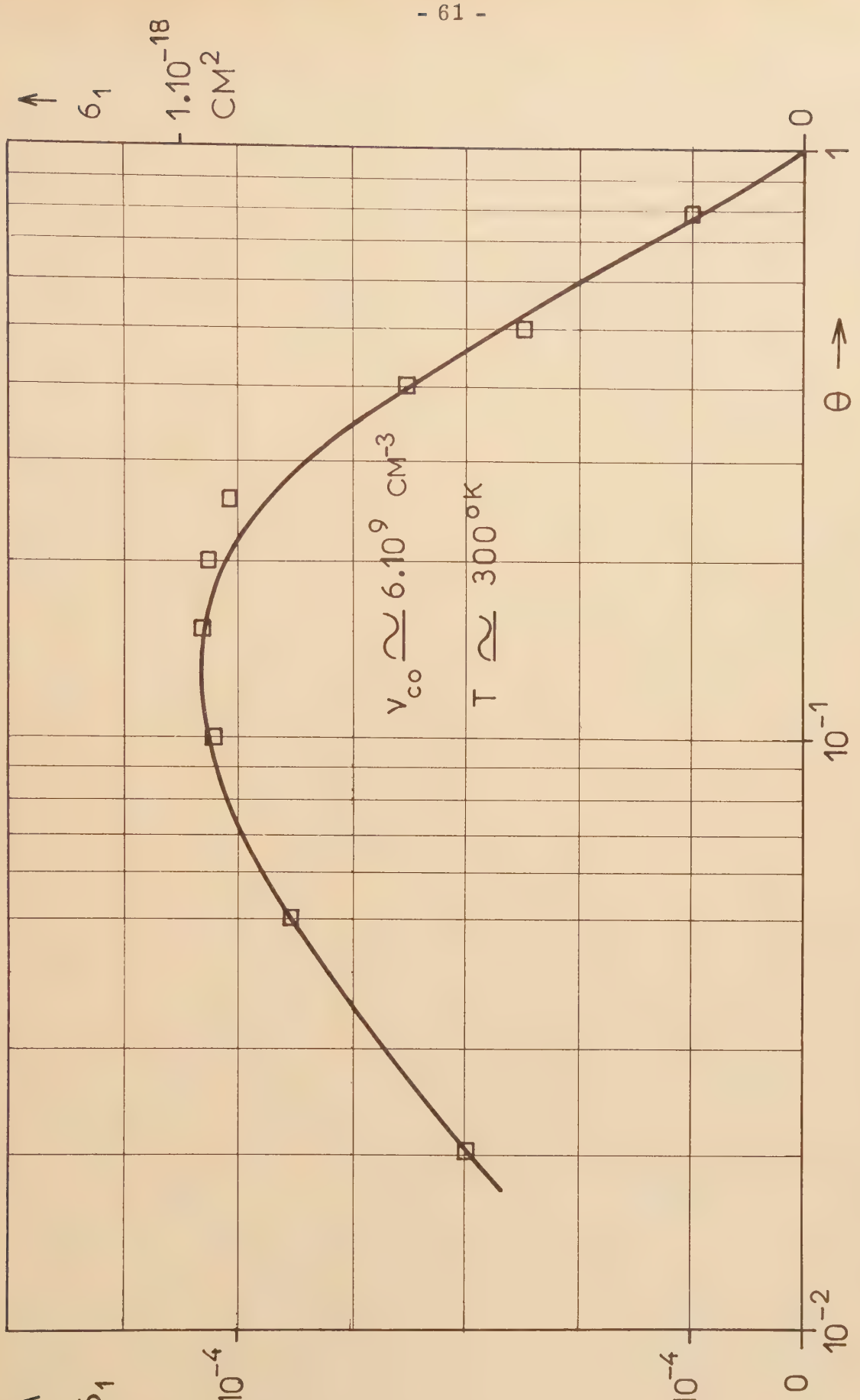


Figure 28 - Probabilité de capture de CO sur Ni (110) : niveau 1.

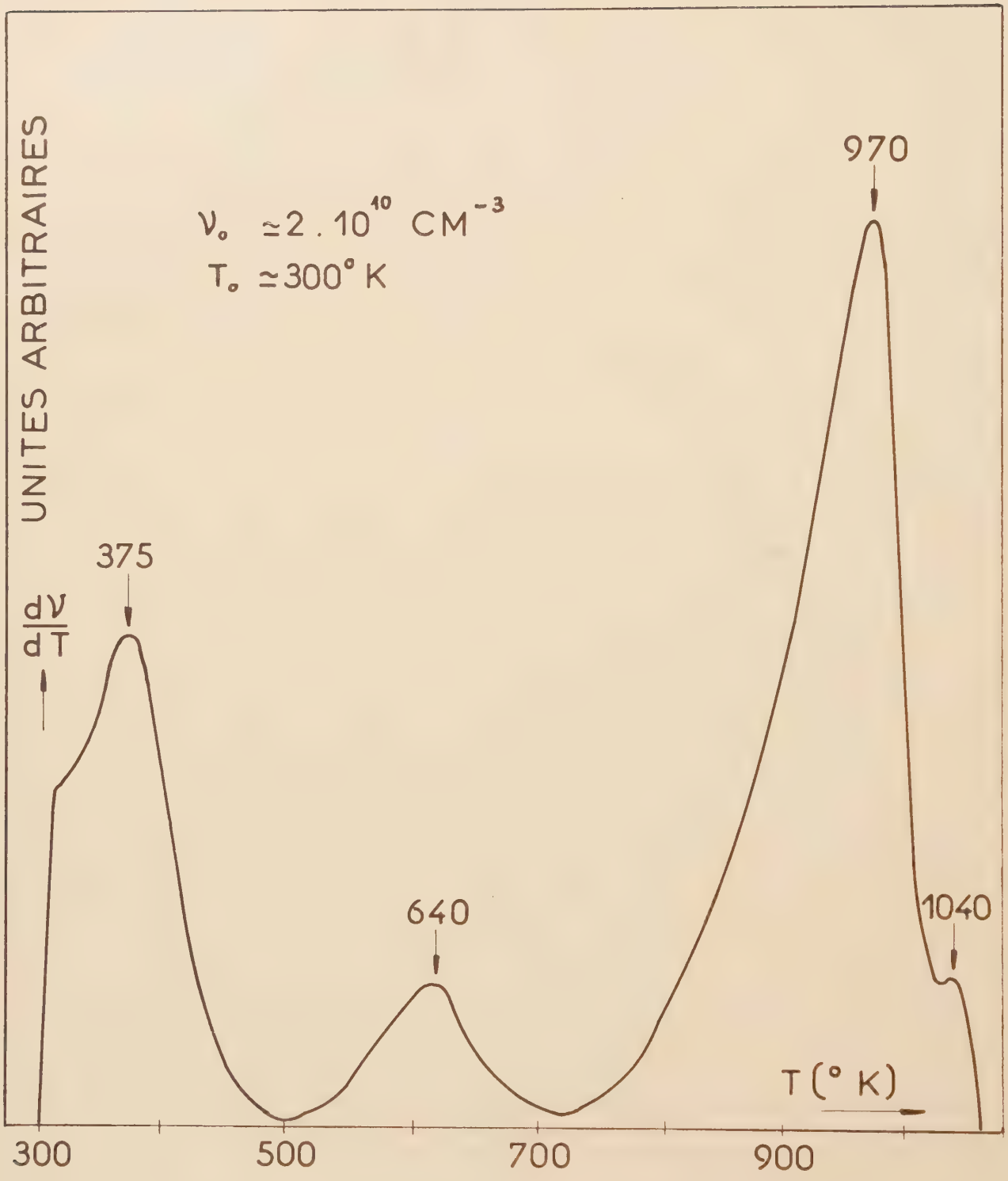


Figure 29 -

Interaction de l'oxyde de carbone et du cobalt (0001) : $\frac{d\nu}{dT}$ en fonction de la température

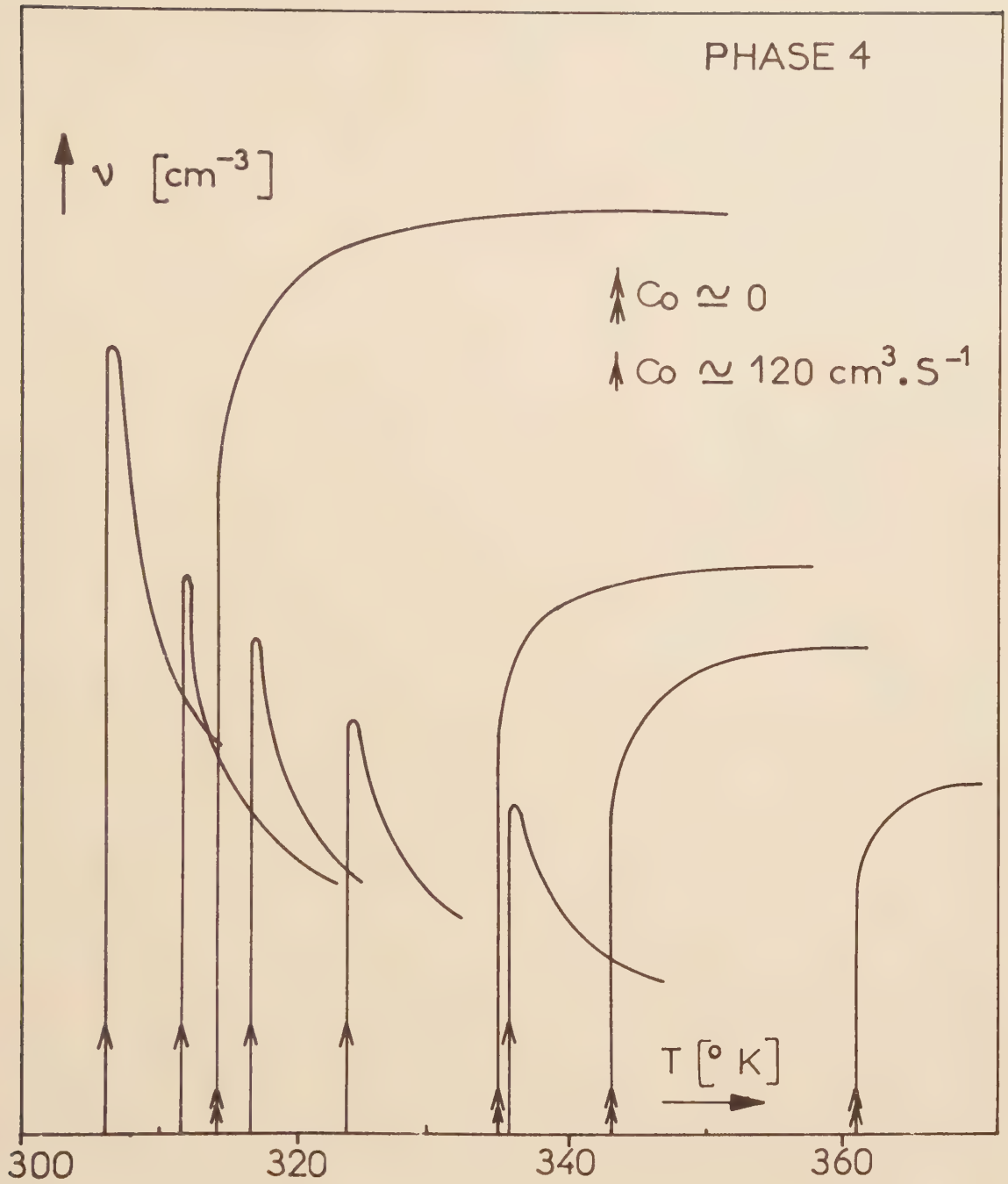


Figure 30 - La dissociation de CO-Mo au niveau 4.

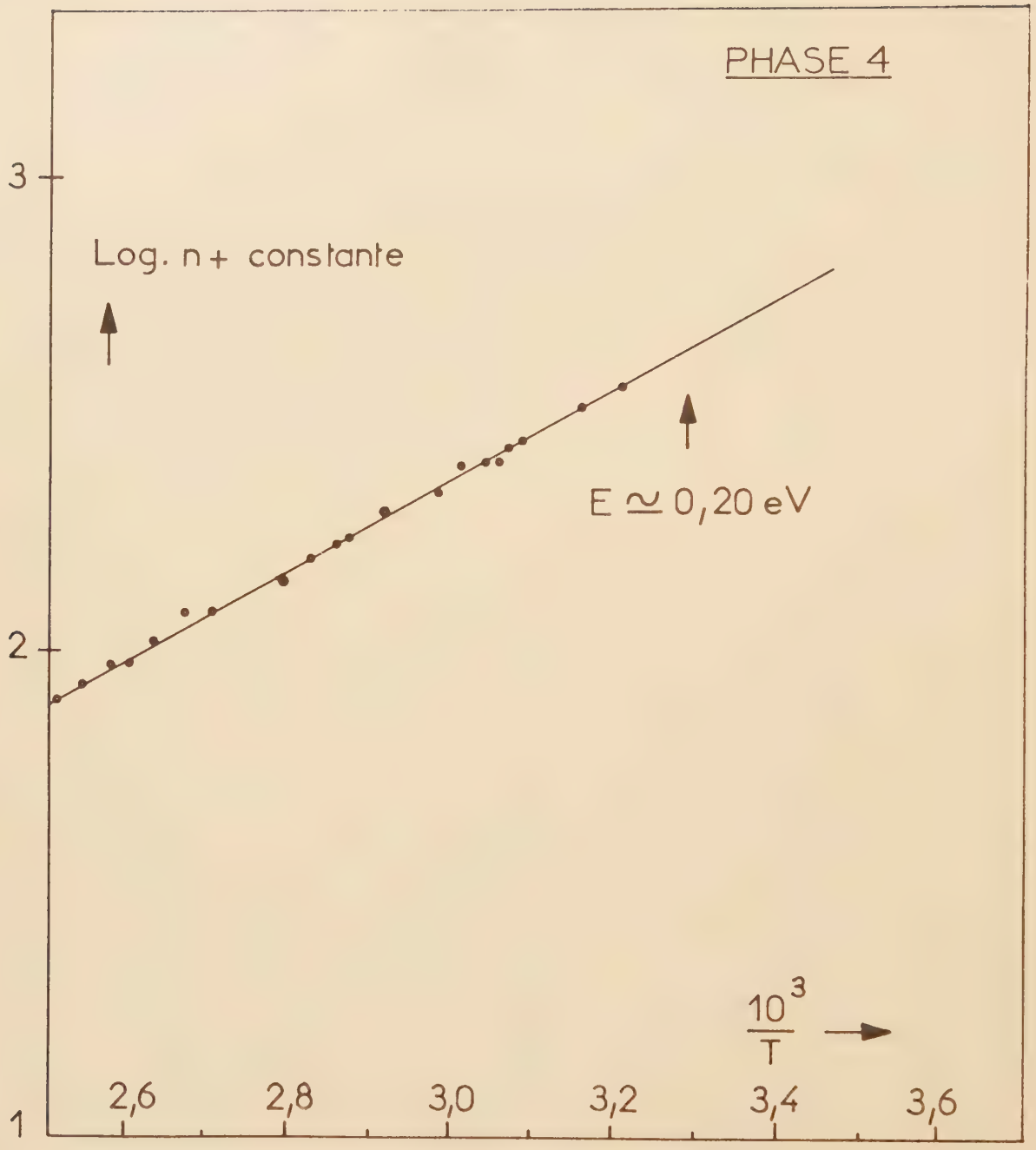


Figure 31 - Interprétation des courbes de la figure 30

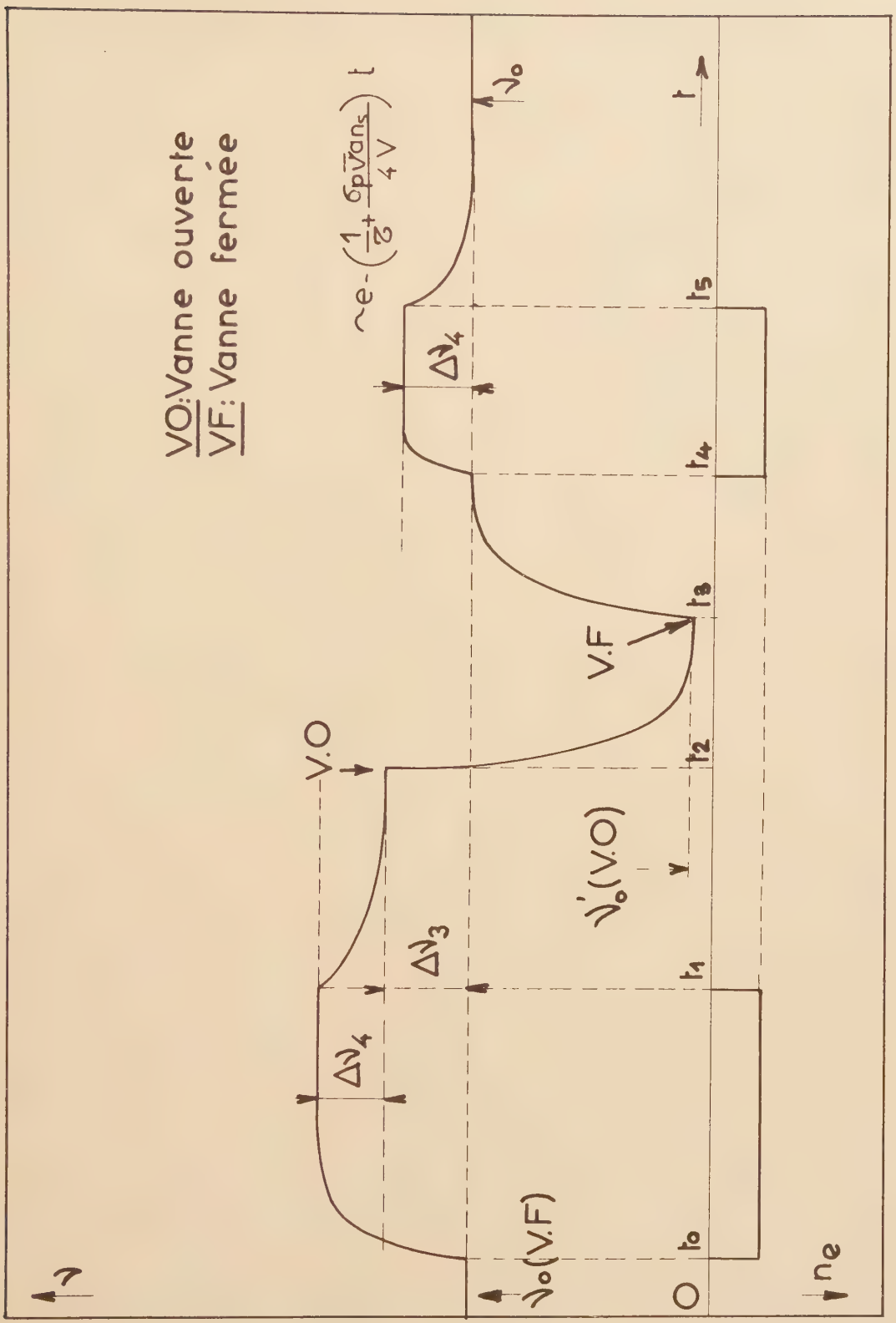


Figure 32 - Courbe type de désorption électronique en volume fermé

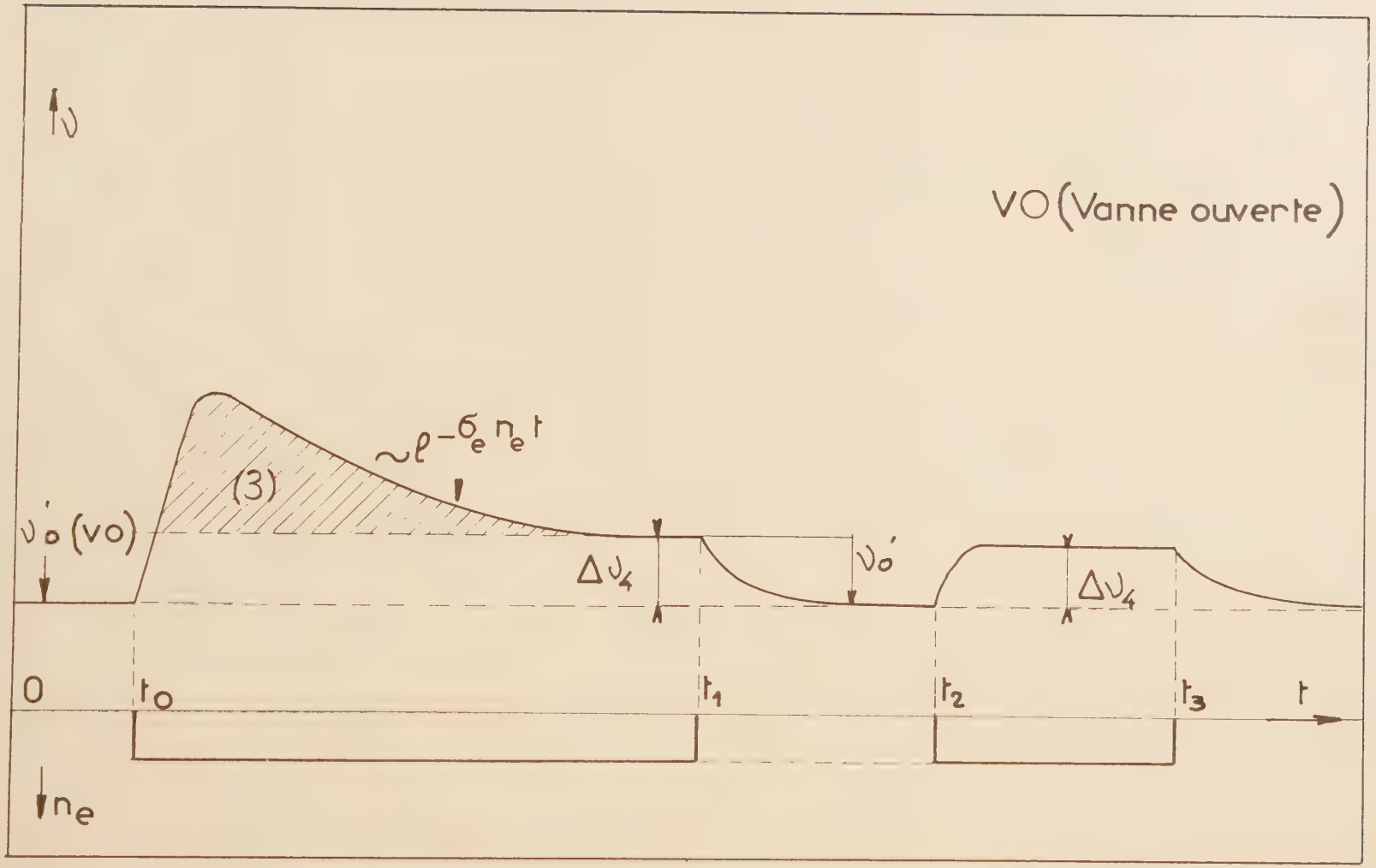


Figure 33 - Courbe type de désorption électronique : système évacué.

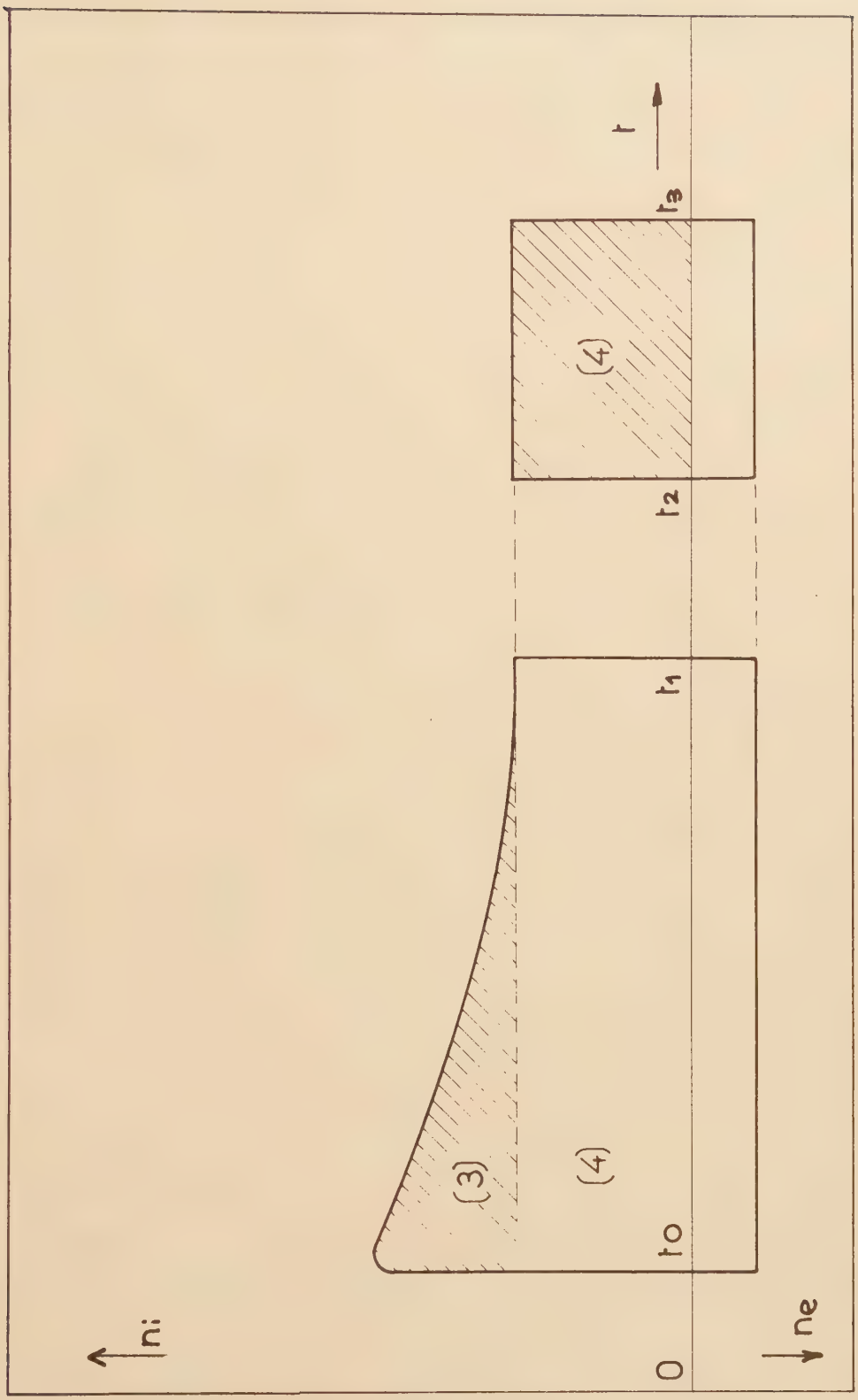


Figure 34 - Ions de surface en désorption électronique de CO sur Mo

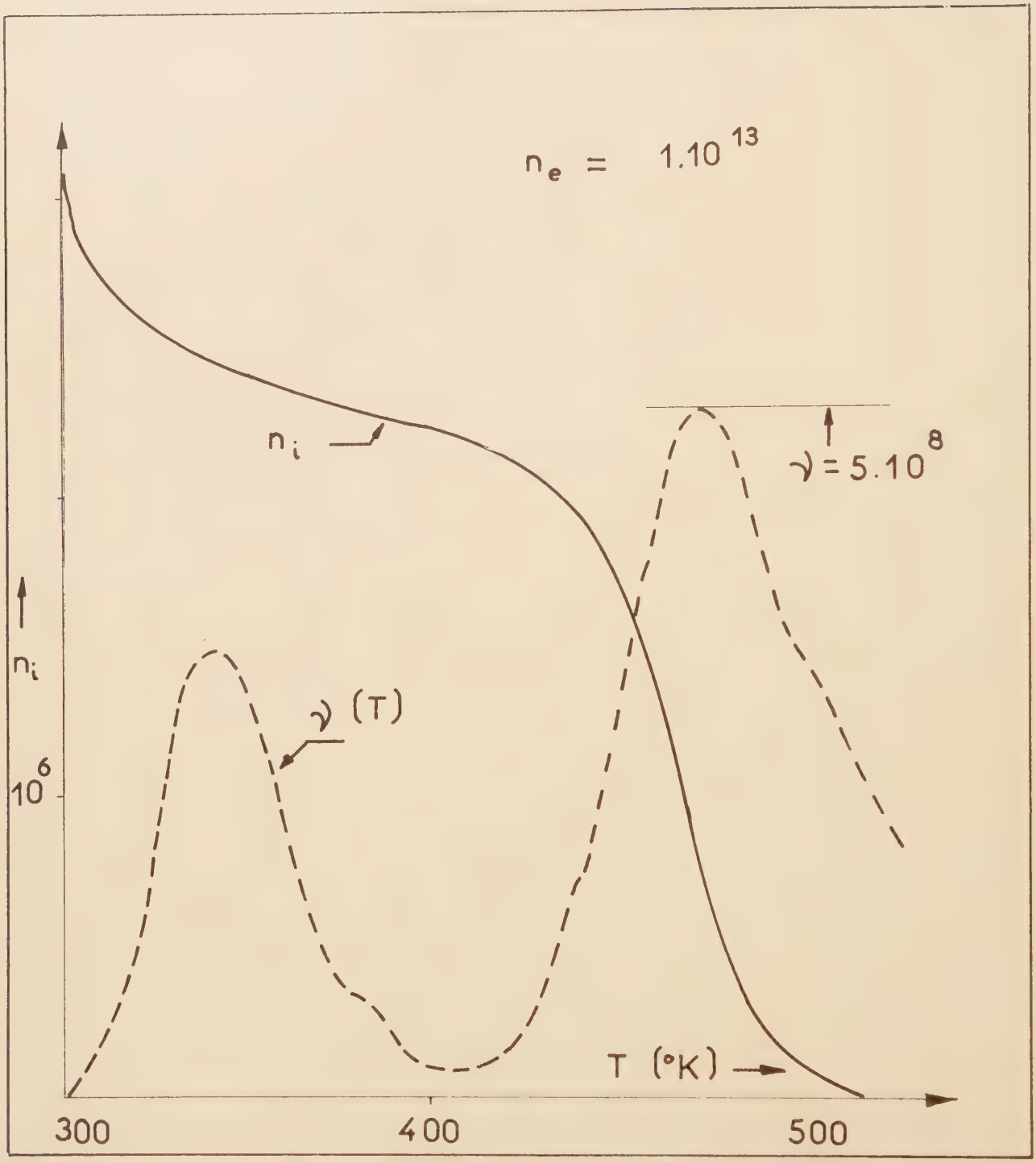


Figure 35 - Corrélation entre le courant d'ions de surface et la température de l'échantillon en désorption électronique

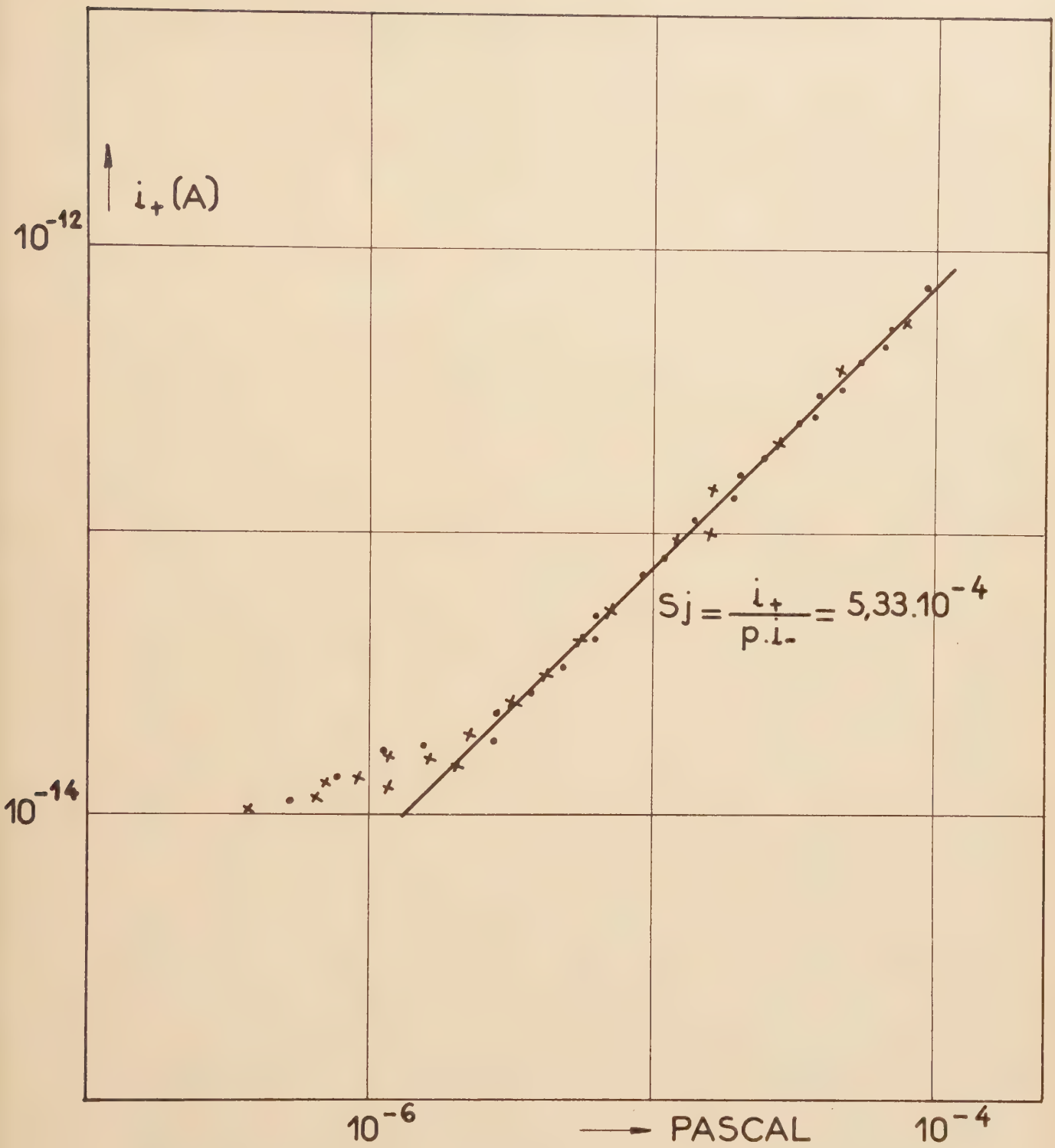


Figure 36 -

Caractéristique "jauge" du premier tube utilisé en désorption électronique

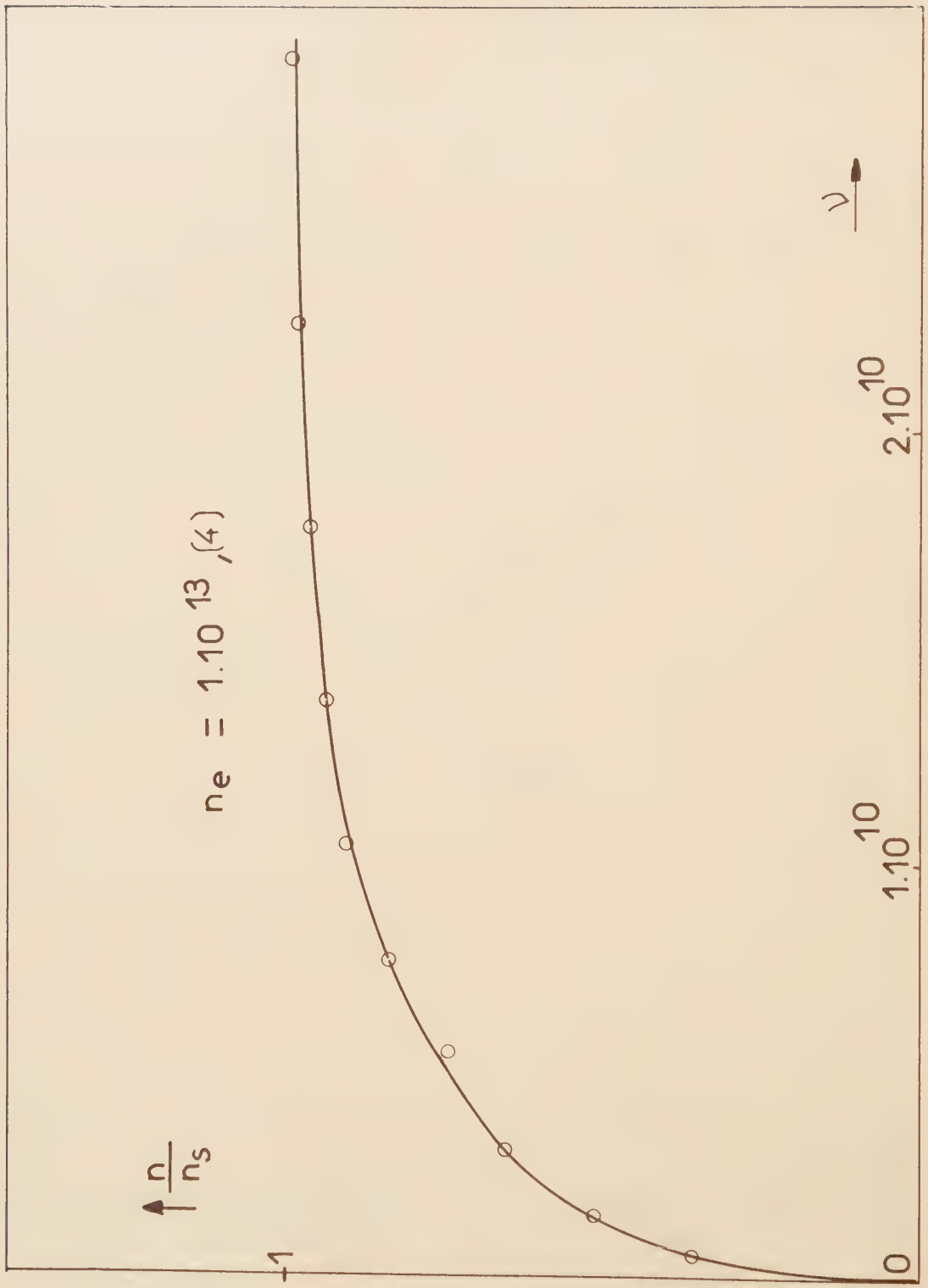


Figure 37 - Densité des molécules adsorbées en fonction de la pression à la température ambiante -niveau 4-.

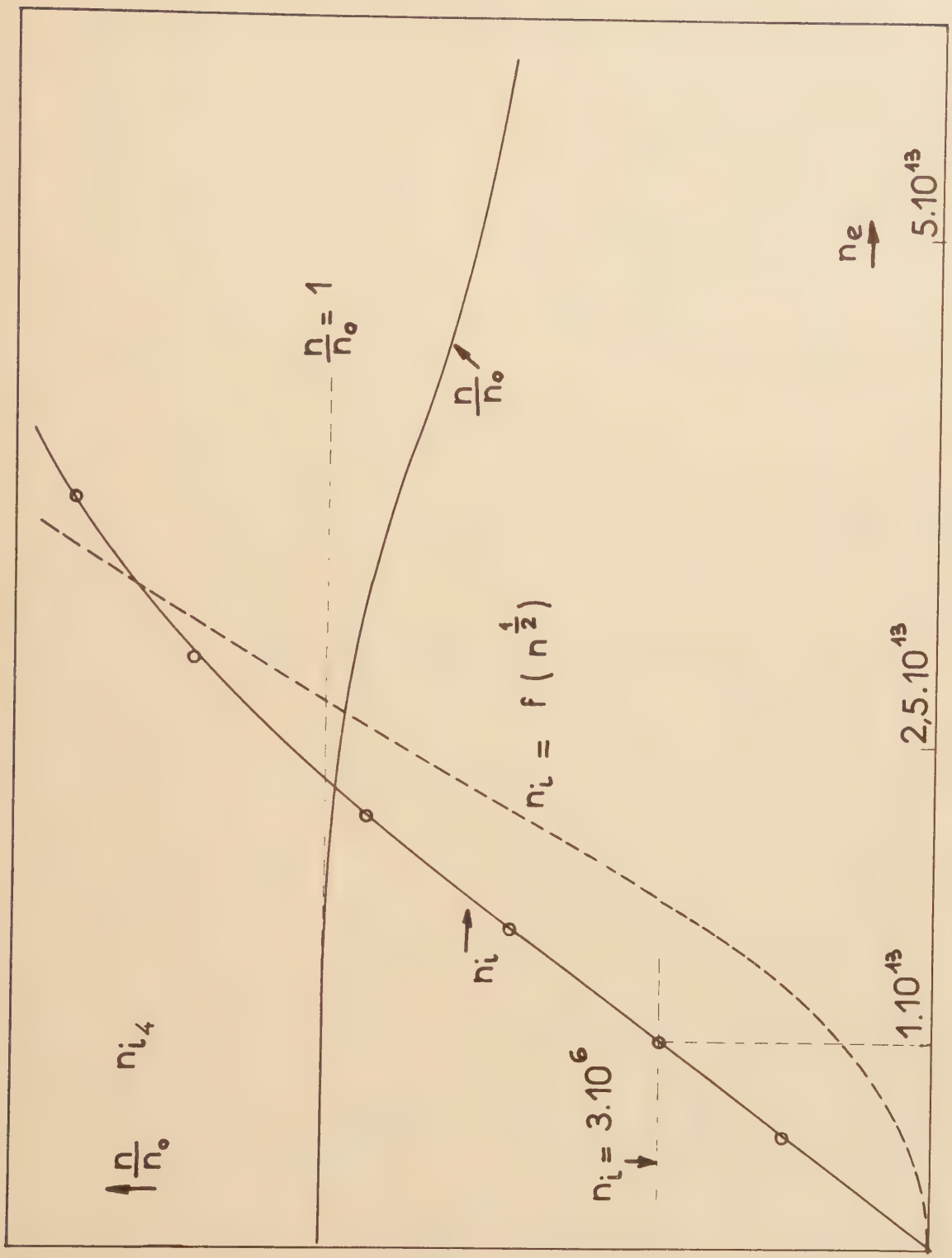


Figure 38 - Courant ionique et densité d'équilibre des molécules adsorbées (niveau 4) à $\nu = 10^{-8}$ cm^{-3}, en fonction du courant électronique n_e.

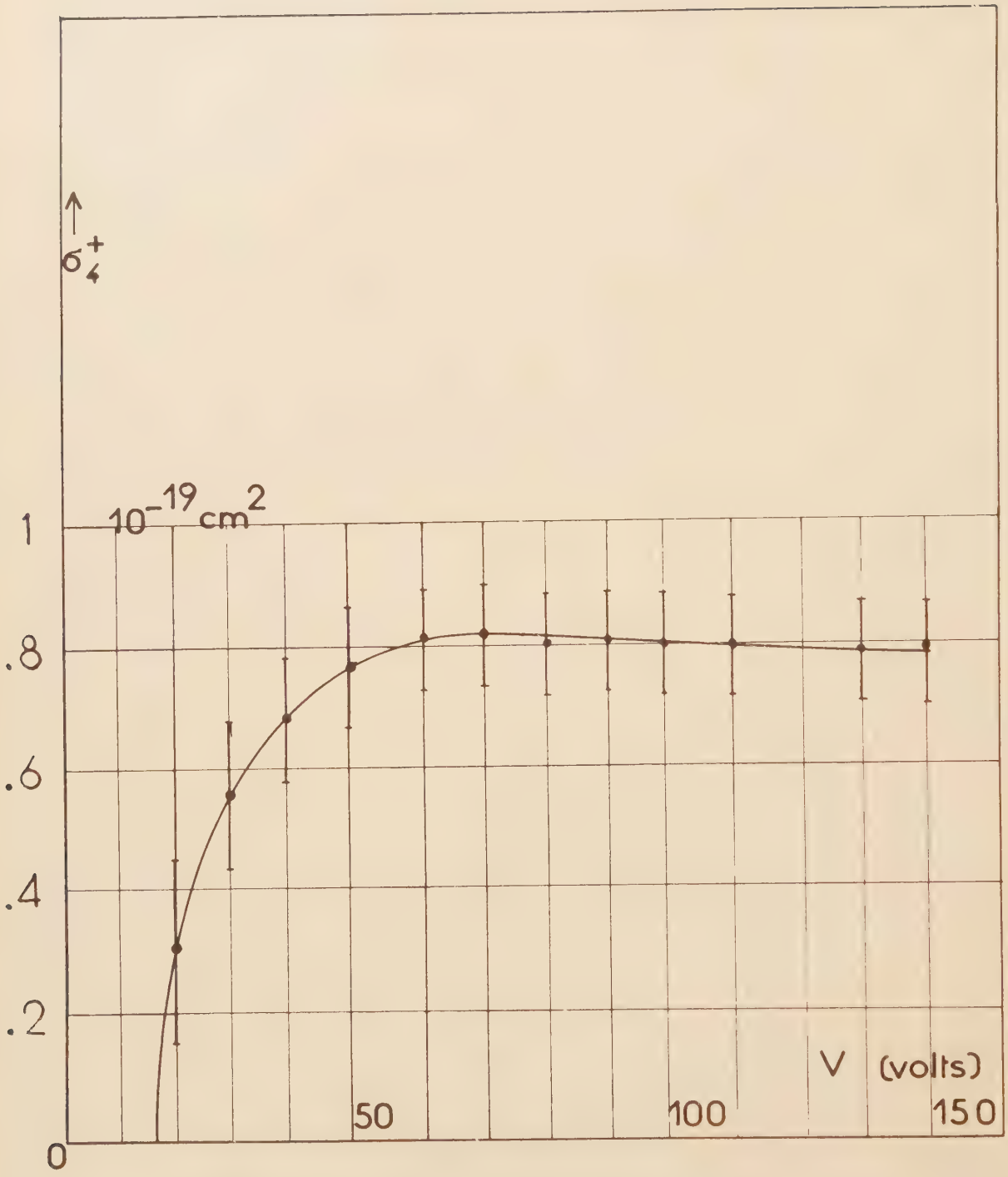


Figure 39 -

Courbe d'ionisation des molécules adsorbées (niveau 4) en fonction de l'énergie des électrons incidents.

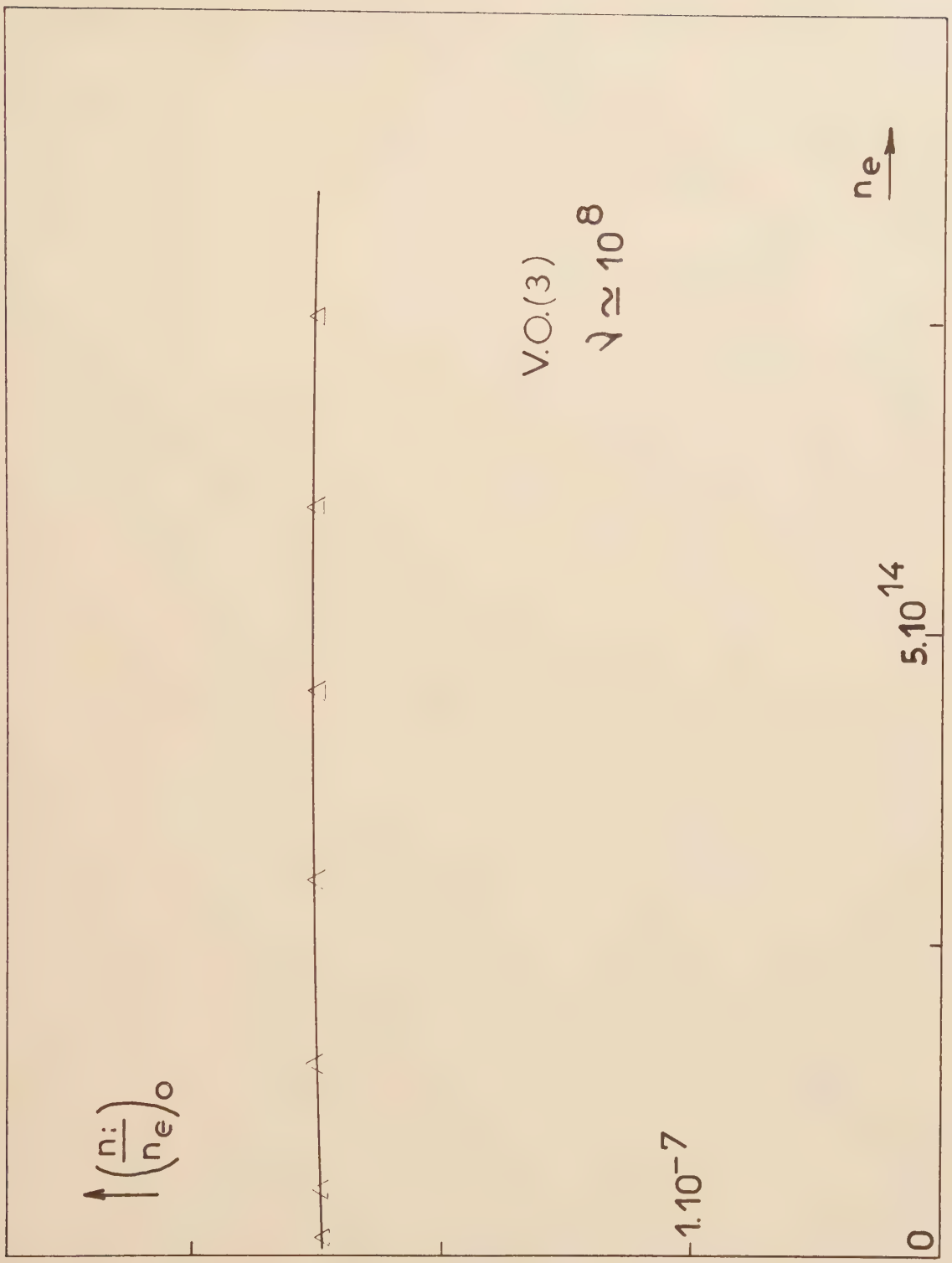


Figure 40 - Vérification, pour le complexe 3, de la linéarité entre courant d'ions de surface et courant électronique

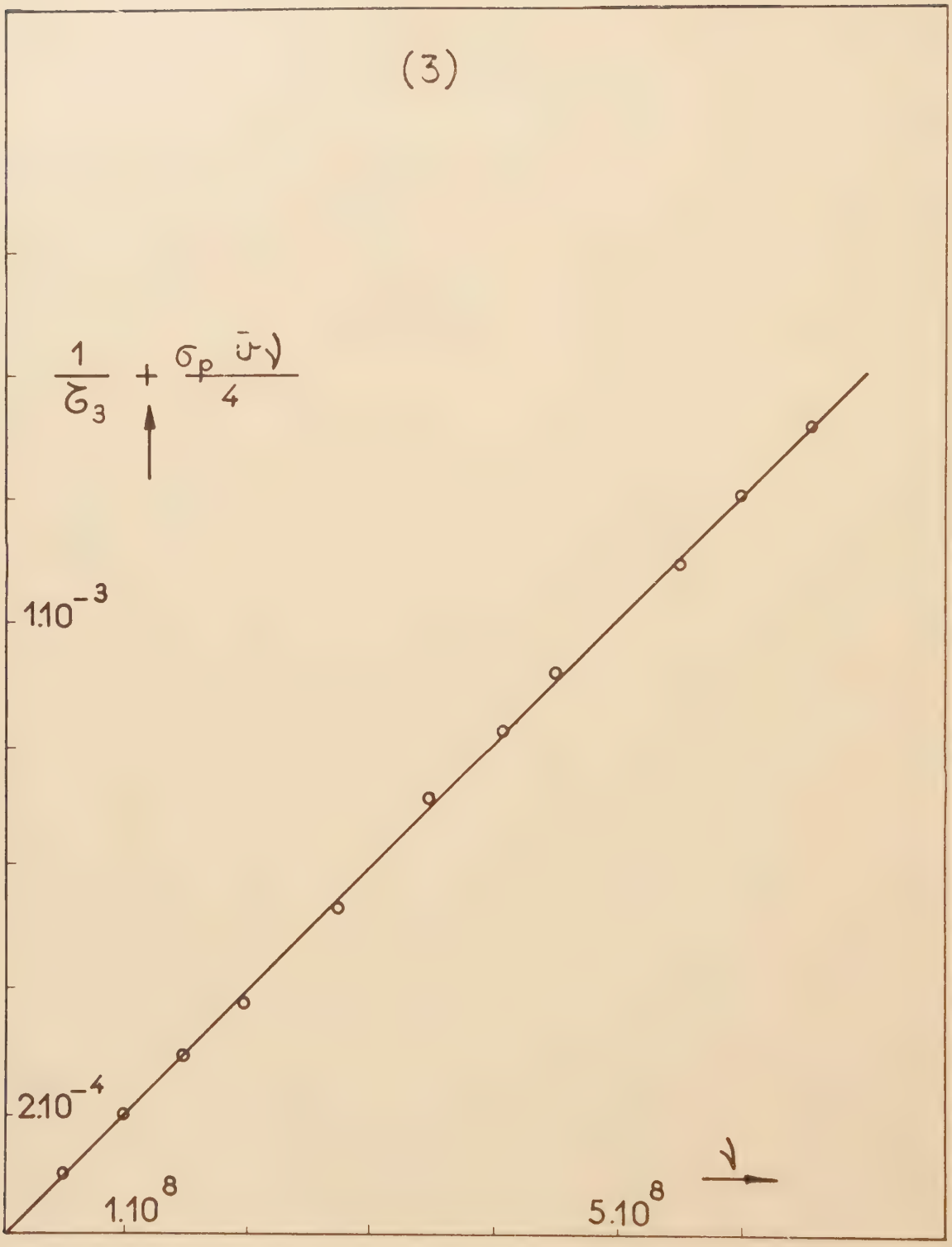


Figure 41 - La capture de CO sur Mo en fonction de la pression : (niveau 3)

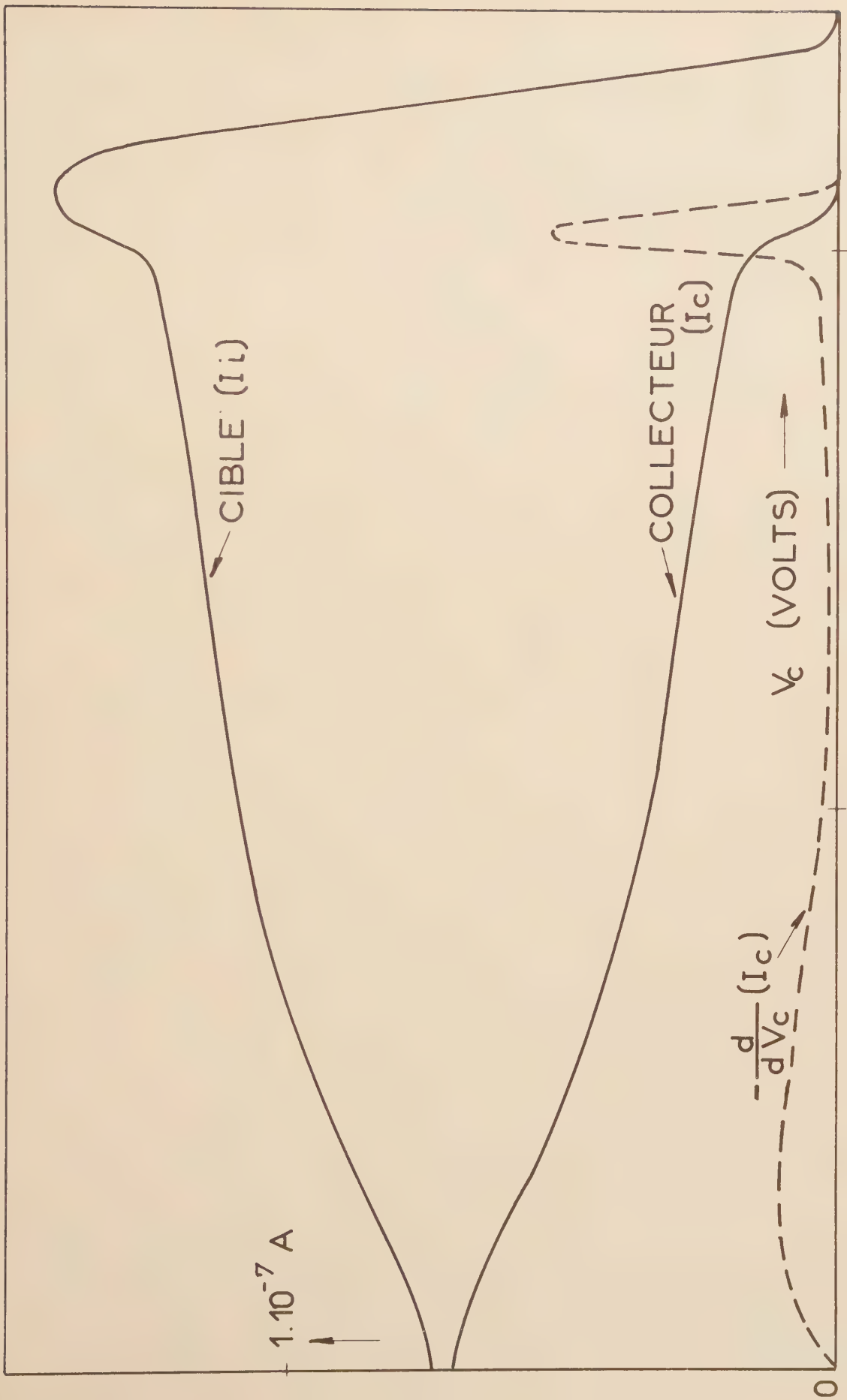


Figure 42 - Courbes types des courants électroniques incidents et renvoyés dans le montage de la figure 19

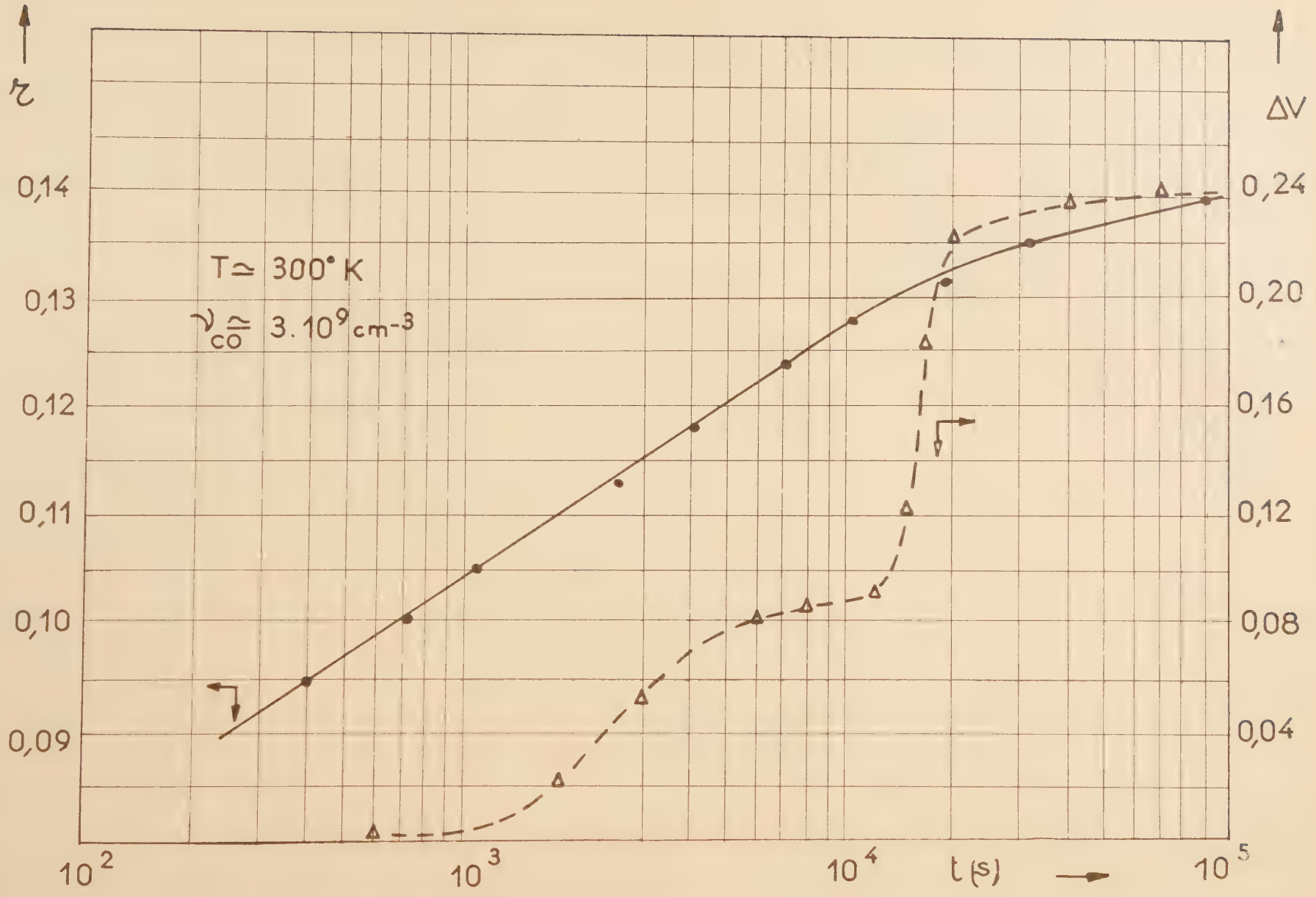


Figure 43 - Coefficient de réflexion des électrons de 20 eV et interaction (ΔV) électron-complexe de surface

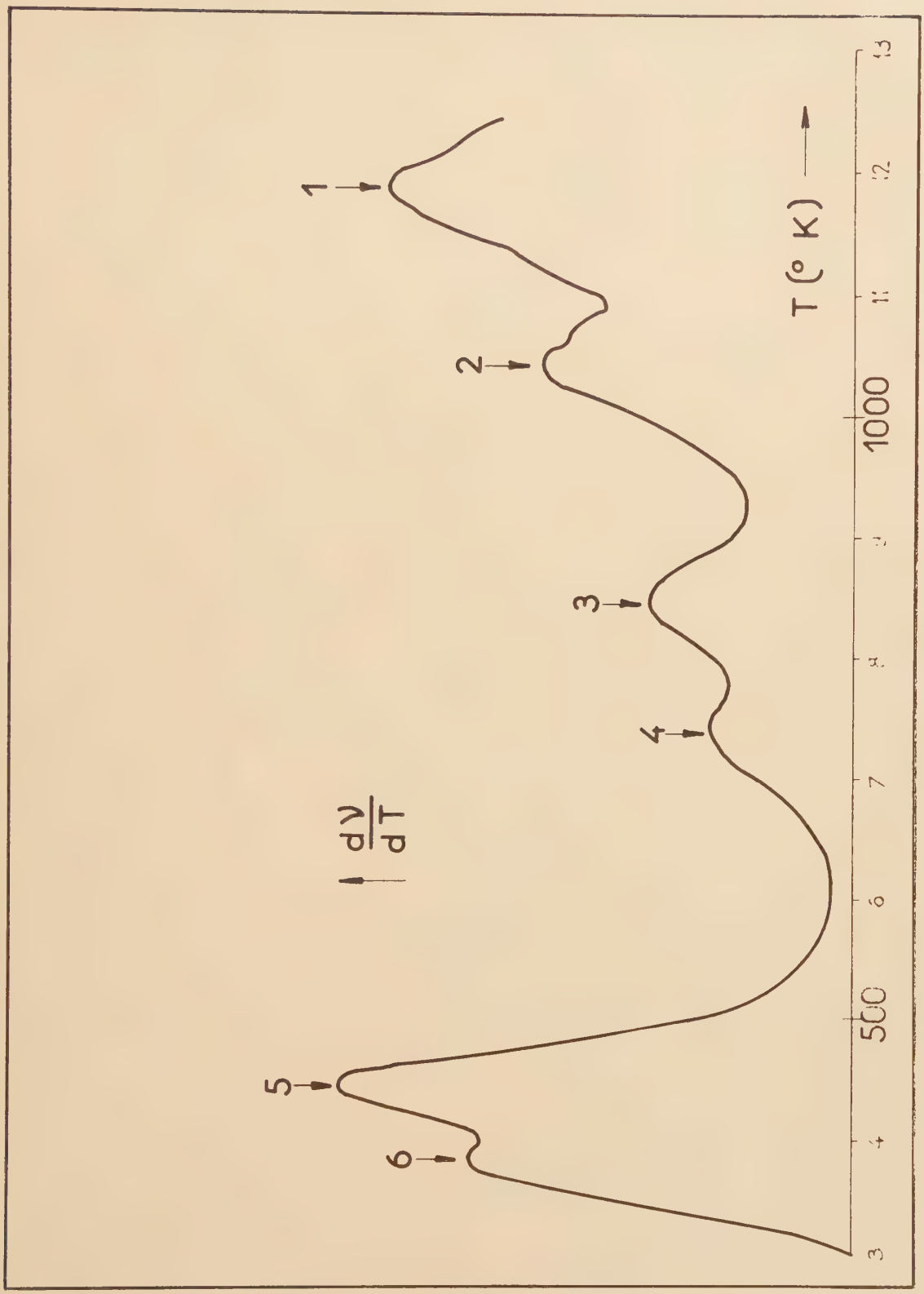


Figure 44 - Spectre de désorption thermique de l'oxyde de carbone sur Nb (110)

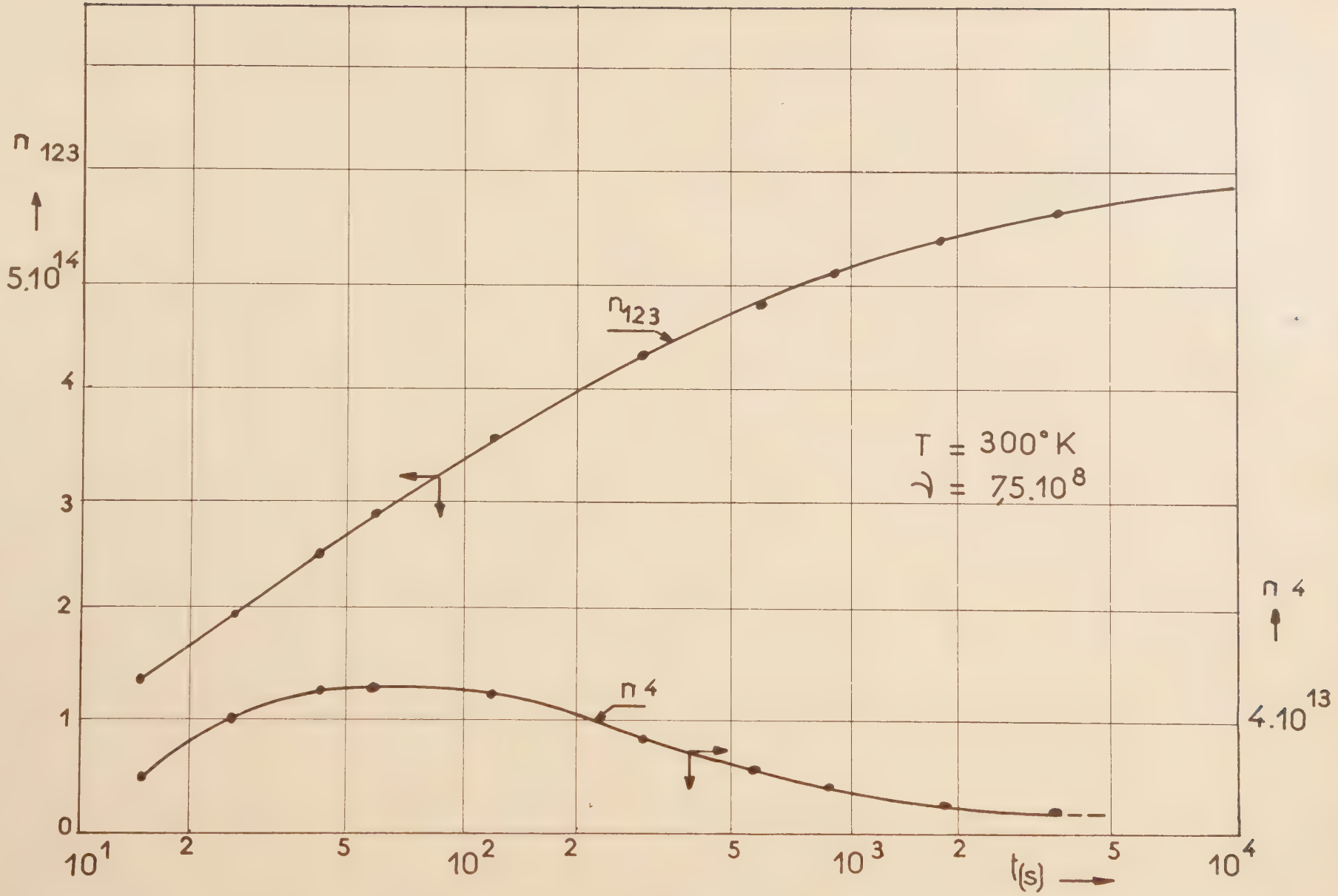


Figure 45 - Cinétique de capture de l'oxyde de carbone sur le tungstène

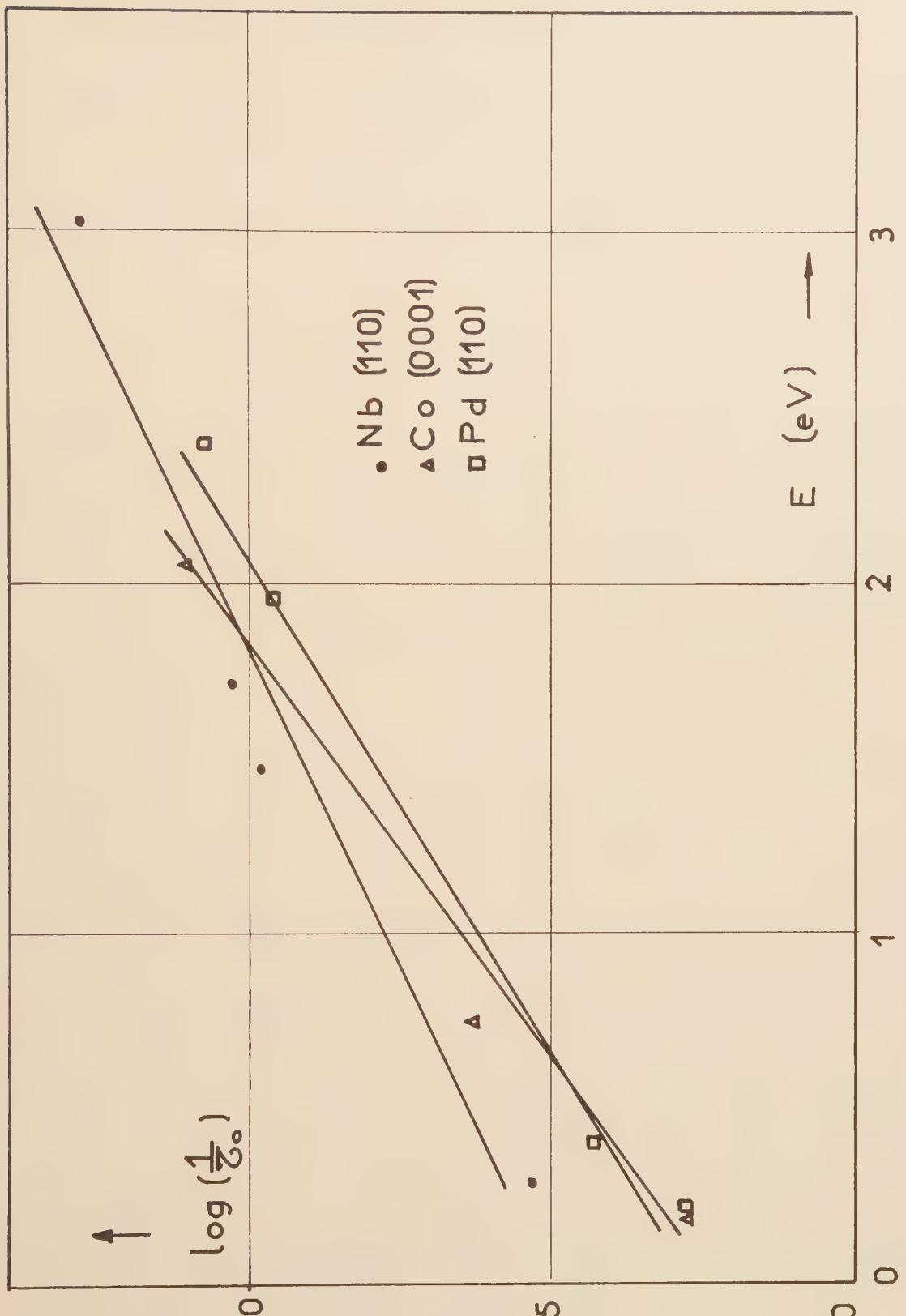


Figure 46 - Facteur préexponentiel de l'équation d'ARRHENIUS pour Nb, Co, Pd.

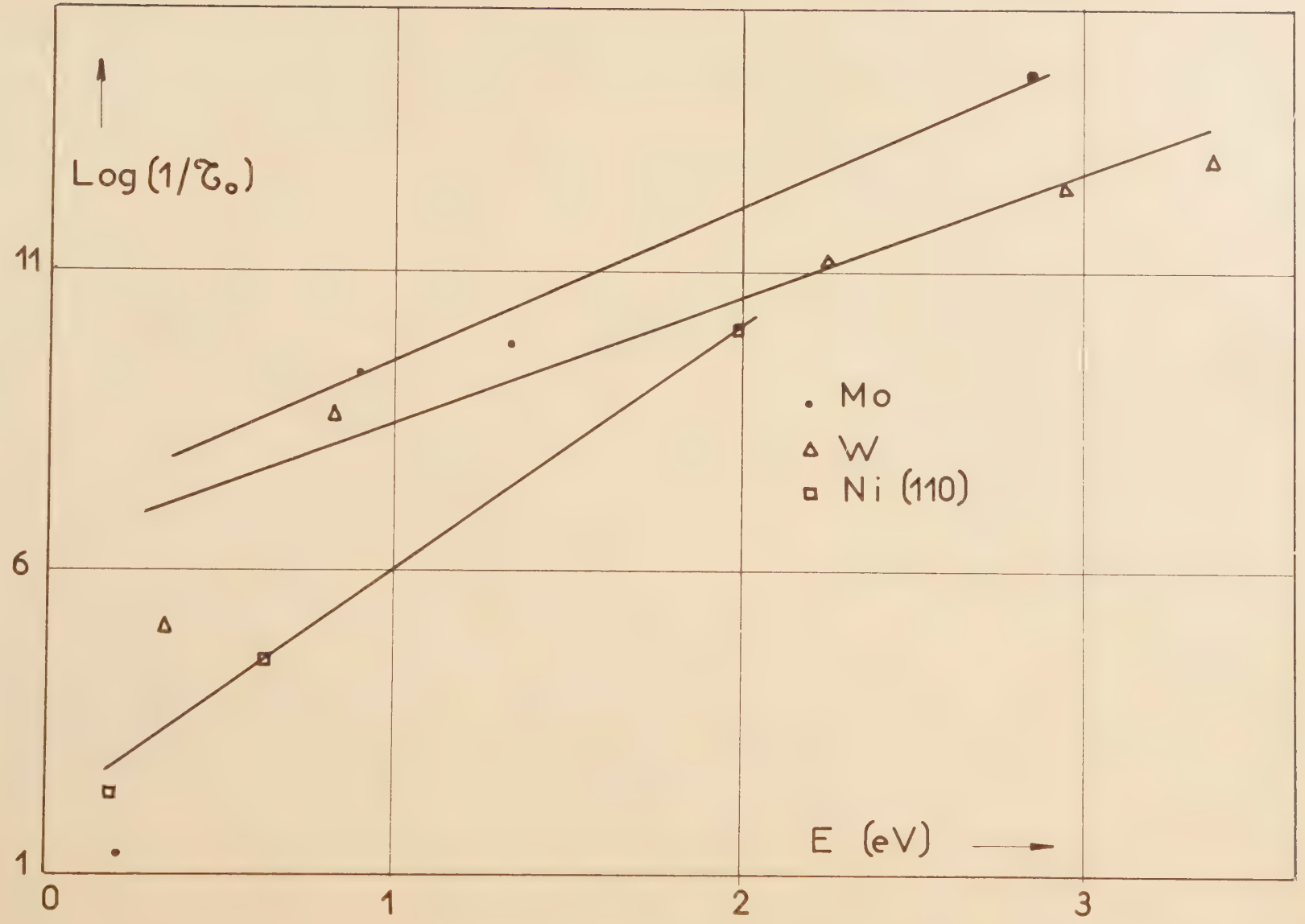


Figure 47 - Facteur préexponentiel de l'équation d'ARRHENIUS et énergie de liaison pour Mo, W et Ni.

CHAPITRE V
LES CARACTERES GENERAUX DE L'INTERACTION ENTRE L'OXYDE DE CARBONE ET LES METAUX DE TRANSITION

I. - INTRODUCTION

Quand on considère la multiplicité des niveaux d'énergie de liaison que nous avons trouvée, on pense à quelque chose d'analogue aux bandes dans les solides. C'est en fait une situation encore plus compliquée parce que les populations de ces niveaux et peut-être même leur existence dépendent du temps : la théorie et la sensibilité expérimentale actuelles seraient plutôt muettes sur ce tout dernier point. Les données du chapitre précédent prouvent cependant abondamment que la capture de CO appartient à une catégorie des phénomènes collectifs, et qu'en plus, à température ambiante et sous très basse pression, les complexes de surface tendent d'une façon monotone vers un état défini, celui de plus bas niveau énergétique.

Dans ce qui suit nous commentons nos résultats expérimentaux relatifs aux énergies et aux entropies de liaison, à la cinétique de capture et à l'interaction électron-complexe de surface. Le cas échéant nous comparerons ces résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs.

2. - LES LIAISONS ENTRE L'OXYDE DE CARBONE ET LES METAUX DE TRANSITION

Une description peut être trouvée dans ORGEL [45] , COULSON [46] et BLYHOLDER [47] par exemple. La difficulté du sujet est suffisante pour qu'il ne soit pas question d'évoquer sérieusement plusieurs types de liaisons d'une manière quantitative. De plus, dans le cas de l'adsorption, phénomène de surface, on perd la symétrie des complexes chimiques de volume usuels et les extrapolations requièrent une certaine prudence.

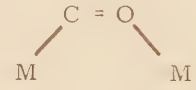
En théorie des orbitales moléculaires, l'oxyde de carbone peut être représenté par le diagramme de la figure 48, obtenue par hybridisation 2s-2p. Les orbitales 1s ne sont pas représentées. Les deux électrons de plus haut niveau sont surtout localisés sur l'atome de carbone : cela entraîne la fixation de CO sur le métal par C. La liaison de type (σ) qui en résulte est stabilisée par un transfert de charge négative du métal (bande d) à l'orbitale (π^*) antiliante de l'oxyde de carbone. En se fondant sur les résultats obtenus par

absorption infra-rouge [48] [49] et par diffraction des rayons X (distance carbone-métal), on donne un caractère prépondérant à la double liaison : CO est dans les carbonyles accepteur d'électrons. Le calcul de la force de la liaison M-C où M est le métal est difficile, à cause en particulier du couplage des liaisons (σ) et (π) qui se renforcent mutuellement et du nombre d'électrons métalliques des atomes de surface en compétition pour le transfert de charge. Nous retiendrons simplement de cette description que la liaison C-O est affaiblie par ce transfert (glissement expérimental en absorption infra-rouge de 150 cm^{-1} environ par rapport à 2 170 cm^{-1} pour CO libre); en outre il faut s'attendre à l'apparition de charges superficielles négatives lors de l'adsorption de l'oxyde de carbone.

Concernant encore la description stérique de la liaison, EISCHENS et ses collaborateurs [48] de même que YATES et GARLAND [49] ont suggéré encore par analogie avec les bandes d'absorption infra-rouge de $Fe_2(CO)_9$, l'existence de liaisons M-CO autres que carbonyles linéaires : ces liaisons sont plus fortes et le carbone est relié à deux atomes métalliques. Nos mesures de densité superficielle pour Co, Ni, Pd, Nb et W confirment ce modèle, vérifié également par d'autres auteurs aussi bien pour les systèmes M-H_2 que M-CO. MADEY et co-auteurs [50] , sont parvenus à la même conclusion en se fondant sur l'échange isotopique entre $C^{12}O^{18}$ et $C^{13}O^{16}$ sur le tungstène. Dans leur interprétation ils proposent cependant, au lieu de la structure (b) généralement admise, la structure (c) ci-dessous :

(b)

(c)



Nous remarquerons seulement que (c) est difficilement compatible avec l'ionisation dissociative de CO adsorbé qui donne O^+ ainsi que nous l'avons montré au chapitre précédent.

Nous en venons maintenant aux énergies de liaison elles-mêmes. WOJCIECHOWSKI [51] a récemment proposé une méthode de calcul par combinaison linéaire des orbitales atomiques : les résultats numériques ne sont pas encore connus. Si bien qu'il ne reste guère que la méthode de PAULING [52] et STEVENSON [53] semi-empirique.

Cette méthode ne considère qu'une énergie de liaison -dans notre cas la plus forte -. Elle additionne un terme de covalence et un terme ionique qui résulte de l'échelle des électronégativités. Si E désigne d'une manière générale une énergie, on a dans le cas de CO:

$$E_1(M\text{-}CO) = E(M\text{-}M) + E(C\text{-}C) - E(CO) + E(C{=}O) + 2\,(0{,}355\,\varphi - 2{,}5)^2$$

où E (M-M) est l'énergie de cohésion de deux atomes métalliques, E (C-C) celle correspondant au carbone, E (C=O) celle de la double liaison oxygène-carbone, E (CO) l'énergie de dissociation de CO, φ le potentiel de sortie des électrons du métal et 2,5 l'électronégativité en volts de CO. E_1 est donné ici en électron-volts. Pauling donne aussi une

relation pour le degré d'ionicité I de la liaison :

$$I = 100 \left(1 - \exp - \frac{(0,355\,\varphi - 2,5)^2}{4}\right)$$

Nous avons reporté au tableau 9 ci-dessous les valeurs de E_1 et I calculées et celles de E_1 mesurées au cours de ce travail ainsi que les valeurs de I qui en résultent. La dernière colonne du tableau donne le rapport E_1/E_m où E_m est l'énergie de sublimation du métal.

Tableau 9

ENERGIE MAXIMALE DE LA LIAISON M-CO

Métal	E_1 cal. (eV)	E_1 exp. (eV)	I cal. %	I exp. %	$\frac{E_1}{E_m}$ cal.
Co (0001)	2,7	2,04	20	11	0,46
Ni (110)	2,3	1,98	14	11	0,46
Pd (110)	2,3	2,4	15	16	0,6
Nb (110)	3,96	3,02	25,2	16	0,39
Mo	3,4	2,85	21,8	16	0,42
W	3,4	3,36	18,2	18	0,39

Les valeurs utilisées pour φ , E_m et les termes E (C-C) et analogues sont puisées aux références [43] [52] [54] . Si l'accord est excellent pour les énergies et les pourcentages d'ionicité de la liaison dans le cas de Pd et W, il est nettement moins bon pour les quatre autres métaux : les écarts relatifs restent cependant dans le même sens.

Expérimentalement, le pourcentage d'ionicité groupe les métaux par lignes de la classification périodique :

- Co ($3\,d^7\,4\,S^2$), Ni ($3\,d^8\,4\,S^2$)
- Pd ($4\,d^{10}$) Mo ($4\,d^5\,5\,S$) , Nb ($4\,d^4\,5\,S$)
- W ($5\,d^4\,6\,S^2$).

Enfin, sauf pour Pd, le rapport E_1/E_m est voisin de 0,43 à mieux que 10 %. Cette quasi constance peut être rapprochée des règles essentiellement empiriques proposées par GORBUNOV [55] , TANAKA et TAMARU [56] et SACHTLER [57] .

Les valeurs E_1 à E_4 que nous donnons pour le tungstène, le métal le plus étudié dans la littérature, sont comparables à celles des autres auteurs. Il en est de même

pour E_3 de Mo [58] et E_1 de Ni (110) [59] . Nous devons cependant rappeler que pour le nickel polycristallin, E_1 est très voisin de la valeur calculée de PAULING : cela est peut-être fortuit ou pourrait être lié au niveau d'impuretés en Mn [60] . Pour le niobium nous n'avons trouvé qu'une évaluation de l'énergie d'un niveau que nous identifions avec E_6 : elle est due à KLEIN et LITTLE [61] qui la déduisent de l'évolution des taches d'émission de champ avec la température et trouvent 0,54 eV ce qui paraît relativement grand pour la zone de température (150 - 300 °K) qu'ils considèrent.

Pour le palladium et le cobalt nous n'avons pas trouvé de terme de comparaison. Soulignons à nouveau qu'à l'intérieur de la précision expérimentale ($\Delta E_n/E_n \neq 6$ %), les E_n ne paraissent pas dépendre des densités de population correspondantes, où si l'on préfère, du taux de couverture.

3. - LES ENTROPIES

En considérant les tableaux 1 à 5 et 7 et 8 on voit que $\Delta S/R$, négatif, décroît en même temps que E. La grandeur $\Delta F/RT_S = E/RT_S - \Delta S/R$, varie peu comme le montre la figure 49 : elle est voisine de 30. Cela résulte de la définition même de T_S qui correspond à l'équation (11 bis). On a en effet :

$$\frac{\Delta F}{RT_S} = \log_e \frac{k}{h\,\alpha} + 2 \log_e T_S - \log_e \left(1 + \frac{E}{RT_S}\right)$$

les termes du second membre étant rangés par ordre d'importance numérique. La dispersion relative des points expérimentaux est d'autant plus faible qu'elle contient en partie des écarts dus à des choix différents de α qui peut atteindre 300 °K.s^{-1} ou descendre au contraire à 6 ou 7 °K.s^{-1}, principalement lorsqu'on considère les niveaux à faible énergie. Le logarithme du facteur préexponentiel τ_0 de l'équation d'ARRHENIUS est directement proportionnel à ΔS. Les figures 46 et 47 peuvent donc être considérées comme l'expression d'une relation approximativement linéaire entre E et ΔS, la pente de E en fonction de ΔS étant la température isocinétique T_i . Comme d'après nos résultats expérimentaux, T_i est lui-même proportionnel à la température de fusion T_m du métal considéré, on voit donc que l'erreur, souvent commise dans la littérature [62] [63] en postulant $\Delta S \neq 0$, est d'autant plus grande que T_m et l'énergie E calculées dans ces conditions sont plus petites.

Le signe négatif de ΔS est généralement interprété [7] comme une restriction de la mobilité du complexe de surface juste avant la désorption des molécules. Nous verrons au chapitre 7, qu'il n'est pas nécessaire de postuler la mobilité de ce complexe.

4. - LA CINETIQUE DE CAPTURE

Pour cet aspect de l'interaction entre l'oxyde de carbone et la surface des métaux de transition, le résultat expérimental le plus important est sans doute la corrélation temporelle établie entre les populations des niveaux d'énergie différents.

Cette corrélation est à posteriori une indication de l'homogénéité intrinsèque des atomes métalliques de surface intéressés par l'adsorption, puisque l'on tend vers une seule énergie - la plus élevée - en même temps que vers la saturation. De plus, la densité des niveaux où CO est faiblement lié décroît finalement, et la densité superficielle totale correspondant à la saturation est voisine de la moitié de celle des atomes métalliques de surface pour un plan cristallin défini. Le cas du tungstène, initialement polycristallin, n'infirme pas la notion d'homogénéité au sens de l'équivalence des domaines de la surface : on sait en effet [26] que l'alternance des cycles thermiques développe essentiellement les plans à faible indice (minimum d'énergie de surface), en particulier (110), (211), pour lesquels les densités de surface sont respectivement 1,4 et $0,8.10^{15}$ cm^{-2}. A propos de ces densités de surface nous devons ajouter que nos examens en microscopie électronique (résolution 70 Å), suggèrent un facteur de rugosité inférieur à 1,2 pour tous les états de surface que nous avons réalisés. Le cas du nickel (110) est particulièrement significatif puisque la densité d'occupation finale en CO est 6.10^{14} cm^{-2} $\pm$ 5 % alors que le nombre d'atomes de Ni du plan (110) est $1,1.10^{15}$.

Venant maintenant au processus d'adsorption en particulier à la répartition des populations dans les niveaux d'énergie, il faut noter qu'il existe actuellement deux conceptions différentes. Indépendamment des caractères énergétiques propres aux divers plans cristallins [64] [65] [66] par rapport aux interactions entre gaz et solide, l'accent est mis tantôt sur des facteurs stériques, tantôt sur des états électroniques locaux de surface induits par le gaz adsorbé.

Par facteurs stériques il faut entendre ce qui suit : si l'on considère la surface métallique comme un réseau ordonné de sites de capture, si d'autre part une molécule CO venant de la phase gazeuse peut être adsorbée,soit sur un seul site libre, soit sur deux sites du réseau à condition qu'ils soient voisins, on voit immédiatement qu'un calcul statistique conduira, à saturation, à une répartition définie des liaisons α carbonyles linéaires (un atome de métal par molécule CO) et des liaisons β en pont (deux atomes voisins de métal par molécule CO). Pour l'oxyde de carbone et le tungstène, REDHEAD [26] a développé à l'aide d'une "technique de Monte Carlo" un calcul de la probabilité de capture pour les deux sortes de complexes de surface. Plus récemment, LICHTMAN , QUISTAN et KIRST [67] utilisant le traitement antérieur de ROBERTS et MILLER [68] fondé aussi sur la configuration temporelle des atomes de surface libres dans le cours de l'adsorption, ont étudié le système oxyde de carbone-molybdène. Dans les deux cas CO-W et CO-Mo les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les conclusions du calcul. Nous avons vérifié que cet accord s'étendait qualitativement à nos propres résultats expérimentaux au

début de l'adsorption. Ni REDHEAD, ni LICHTMAN et co-auteurs n'ont observé la décroissance de la phase α . Il est vrai que la durée d'exposition à CO gazeux de leurs surfaces initialement propres n'excède pas 45 minutes pour $\nu = 1,5.10^{8}$ cm^{-3} dans le premier cas, et quelques minutes pour $\nu = 3.10^{9}$ cm^{-3} dans le second.

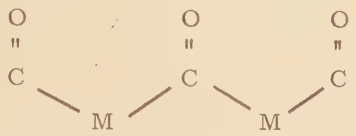
Sous des formes diverses les états électroniques locaux de surface ont été envisagés par TAYLOR et THON [2] , LOW [4] , LANDSBERG [3] , COOK et OBLAD [69] généralement à propos de l'équation d'ELOVICH en considérant exclusivement n (t) où n est la densité superficielle, sans référence à un niveau particulier d'énergie de liaison. A l'inverse, DOWDEN [70] et JONES et PETTICA [71] ont suggéré plutôt l'existence de niveaux "précurseurs" d'adsorption (A), intermédiaire entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique de plus bas niveau (B). Le système étudié dans ce dernier cas est le couple azote-tungstène : les auteurs ne donnent pas de valeurs pour l'énergie de liaison et ne signalent pas non plus une décroissance de la densité du niveau (A) ; ce dernier point est à rapprocher d'un temps d'exposition à N_2 de quelques minutes ($\nu = 3.10^{10}$ cm^{-3}).

Nos observations ne peuvent pas être interprétées avec le modèle d'adsorption où le facteur stérique est l'élément dominant. Même si l'on n'admet que deux types de liaisons,

(a) (b)

on ne peut que difficilement concevoir un réarrangement - pratiquement exclu au-dessous de 700 °K - à la fois des complexes (a) et (b) qui permettrait la formation de (b) au détriment de (a). La théorie des sites vacants, avec ou sans mobilité de l'adsorbat, posée dans l'un de ses perfectionnements en termes d'un processus de MARKOV généralisé par KISLIUK [72], peut assez bien représenter formellement l'évolution de la densité du complexe (b), le début de celle du complexe (a), mais elle ne prévoit pas la décroissance de la densité de ce dernier à partir d'un certain maximum. Toujours dans l'hypothèse d'une surface homogène - dans les conditions usuelles, l'ordre de grandeur des défauts est 10^{5} cm^{-2} - la multiplicité des niveaux d'énergie que nous avons observée suggère au contraire l'existence d'états électroniques locaux de surface évoluant en répartition avec le taux de couverture. Il revient au même de dire que la perturbation locale à la tension superficielle due à l'existence d'un complexe, se reflète, soit sur les atomes libres, soit sur les complexes voisins. Il est alors naturel de concevoir une modification du potentiel d'interaction intervenant pour la capture de CO depuis la phase gazeuse, ou même un niveau d'adsorption physique ; pour le premier cas on sait [6] que la probabilité de capture dépend en particulier du rapport de la profondeur du puits de ce potentiel à l'énergie de cohésion du solide. Si l'on se limite aux interactions entre voisins et plus prochains voisins pour les atomes de surface le nombre de configurations distinctes (en tenant compte des symétries) reste faible. On peut alors, d'une part envisager des réarrangements de CO, éventuellement accompagnés de dissociations de complexes du type (a),

d'autre part comprendre des liaisons du type (d), par exemple :



où l'atome métallique développe une seconde valence comme le rapportent DEN BENSTEN, FOX et SELWOOD [72] . Dans le cas où l'on se limite à deux niveaux d'énergie dont l'un est beaucoup plus peuplé que l'autre (cas des niveaux 1 et 3 du système CO-Ni (110), la description précédente peut se rapporter à une réaction bimoléculaire, caractéristique de l'équation d'ELOVICH. Encore faut-il noter qu'en toute rigueur, si l'on suit LOW, LANDSBERG et TAYLOR et THON, nous ne devrons considérer que la période de temps de l'adsorption qui commence avec la décroissance de n_3 qui mesure alors la densité des sites potentiels de capture (n_3) pour n_1.

Ces auteurs considérent en effet que l'on a :

$$\frac{dn_3}{dt} = - g'_1 (n_3)^2 \qquad (38)$$

qui exprime la disparition des sites d'absorption, et :

$$\frac{dn_1}{dt} = g'_2 (n_3) \qquad (39)$$

ou :

$$\frac{dn_1}{dt} = g'_3 (n_3)^2 \qquad (40)$$

les g'_i étant des constantes, la température étant aussi supposée constante; les relations (39) et (40) sont exclusives l'une de l'autre : c'est l'alternative de LANDSBERG. A densité constante en phase gazeuse, la relation (39) exprime une linéarité entre le coefficient de capture s_1 et n_3. La signification de l'équation (40) est différente : rapprochée de (38) elle montre que l'on devrait avoir une relation linéaire entre la densité des sites d'adsorption n_3 et celle des sites occupés de densité n_1 ; en particulier si $g'_1 = g'_3$ la somme arithmétique $n_1 + n_3$ serait constante, ce qui à nouveau nous ramènerait aux conceptions de ROBERTS et MILLER [68] par exemple. Le choix entre (39) et (40) étant resté jusqu'à présent essentiellement hypothétique, nous avons eu l'idée d'utiliser les figures 26 et 28 pour exprimer $s_1 (n_3)$ et $n_1 (n_3)$ d'après nos résultats expérimentaux : la figure 50 qui en résulte est à cet égard éloquente. C'est, avec la représentation d'ELOVICH,l'équation (39) qui vérifie correctement la cinétique de capture déterminée expérimentalement.

La simplicité apparente de cette équation dissimule de fâcheuses conséquences pour les mesures de coefficient de capture. Il est clair, d'après sa définition même - équation (25) - que sa valeur expérimentale sera une fonction de la densité ν en phase gazeuse ; plus

précisément ce coefficient sera d'autant plus petit que ν sera plus grand : nous en avons donné au paragraphe IV.4.2. la confirmation expérimentale. Un résultat analogue inexpliqué jusqu'ici, est fourni par un mémoire de D. ALPERT [41] qui traite le système azote-tungstène: pour une densité des atomes N égale à 4.10^{13} cm^{-2}, le coefficient de capture passe de 0,17 à 0,09 lorsque ν varie de 3.10^{8} cm^{-3} à 6.10^{9} cm^{-3}. Cette circonstance compte tenu des conditions expérimentales propres à chaque auteur, explique sans doute pour une grande part l'extrême diversité des valeurs avancées pour les coefficients de capture relatifs à des systèmes gaz-solide identiques [71] .

Ce que nous avons dit de l'interaction entre l'oxyde de carbone et la face (110) du nickel s'étend qualitativement aux autres couples étudiés : les différences ne sont pas significatives. Tout au plus doit-on noter une échelle de temps plus réduite pour le déroulement de l'évolution des densités n au fur et à mesure que la température de fusion de l'adsorbant va croissant. La comparaison entre le nickel et le tungstène qui bornent à cet égard notre domaine, montre - figures 26 et 45 - que la cinétique est environ 1 000 fois plus rapide pour le tungstène.

Quant au niveau d'énergie de liaison intermédiaire - éventuellement dédoublé comme pour le niobium par exemple - on peut remarquer que le diagnostic en infra-rouge [73] signale son apparition après les liaisons carbonyles types (a) et (b) et lui attribue la structure type (d) déjà mentionnée. La chronologie est donc strictement celle que nous avons trouvée par la méthode de dissociation thermique. De plus l'ordre des nombres d'onde associés à chaque structure pour l'absorption infra-rouge est le même que celui des niveaux d'énergie : pour le nickel, DEN BENSTEN et co-auteurs indiquent pour les liaisons (a), (d) et (b) respectivement, les nombres d'onde 2 035, 1 963 et 1 915 cm^{-1}. Deux autres niveaux d'énergie de nickel carbonyle linéaire sont détectés à 2 057 et 2 082 cm^{-1}. Signalons encore que la densité ν de la phase gazeuse pour cette référence est de l'ordre de 10^{16}, ce qui apporte un élément supplémentaire à notre thèse d'une capture contrôlée par la fréquence des transitions entre états électroniques de surface, davantage que par la fréquence d'impact des molécules de la phase gazeuse.

5. - L'INTERACTION DES ELECTRONS LENTS (10 - 150 eV) AVEC LES COMPLEXES DE SURFACE

Cette méthode d'étude, que L. PETERMANN, A. SCHRAM et nous [74] avons initiée en Europe dans le but de séparer l'adsorption de l'absorption avait déjà été utilisée à notre insu par YOUNG [75] et surtout MOORE [10] . Elle a été indépendamment développée depuis par REDHEAD [58] , MENZEL et GOMER [76] [77] et plus récemment LICHTMAN [67] et DONALDSON [78] . Les couples gaz-solides considérés sont essentiellement : l'oxyde de carbone et le molybdène, le nickel et le tungstène - l'oxygène et le tungstène ou le molybdène - l'hydrogène et le barium sur le tungstène. Lorsque les comparaisons sont possibles - conditions de température, de pression et énergie des

électrons incidents - l'accord est généralement bon entre les expérimentateurs.

Pour des électrons de 100 eV, le tableau 6 qui résume nos résultats montre que la section efficace de désorption ($1,8.10^{-16}$ cm^2) à partir du niveau 4 est très voisine de la section totale d'ionisation de CO ($2,3.10^{-16}$ cm^2) en phase gazeuse pour des électrons de même énergie [36] . Les ions CO^+ produits représentent 0,044 % des neutres désorbés mais leur potentiel d'apparition V_j ($14,6 \pm 0,2$ eV) est très voisin du potentiel d'ionisation V_i de CO ($14,1 \pm 0,1$ eV) que nous avons mesuré in situ. Comme nous observons l'apparition des neutres - avec une précision moins bonne car $\Delta \nu / \nu \simeq 5$ % - en même temps que celle des ions, nous devons conclure que le premier acte de l'interaction électron - complexe de surface est l'ionisation de CO adsorbé. La production des neutres résulte de la neutralisation de CO^+ au voisinage de la surface par effet AUGER [79] suivant la réaction :

$$CO^+ + Ne_s^- \rightarrow CO + (N-2)\, e_s^- + e^- \qquad (41)$$

pourvu que $V_i > \varphi$ où φ est le potentiel de sortie des électrons de Mo ($\varphi = 4,27$ V), Ne_s^- représentant dans cette relation les électrons du solide. Il y a émission d'électrons secondaires mais l'étude de leur énergie maximale, e ($V_i - 2\ \varphi$), n'a pas pu être précisée, notre montage expérimental n'ayant pas été conçu dans ce but. A la réaction (41) on peut aussi substituer l'alternative :

$$CO^+ + Ne_s^- \rightarrow CO^* + (N-1)\, e_s^- \qquad (42)$$

$$CO^* + (N-1)\, e_s^- \rightarrow CO + (N-2)\, e_s^- + e^- \qquad (43)$$

qui comporte une excitation intermédiaire de CO. Dans tous les cas la probabilité des réactions (41) et (42) est voisine de l'unité car :

- le pourcentage des ions effectivement émis est faible,
- la section de désorption de CO est comparable à celle de l'ionisation par des électrons incidents de même énergie.

Si l'on considère maintenant le bilan énergétique de la formation de CO^+ on doit avoir :

$$V_j - V_i - E_4 = 0 \qquad (44)$$

soit :

$$(14,6 \pm 0,2) - (14,1 \pm 0,1) - (0,20 \pm 0,02) = 0,3 \pm 0,32$$

ce qui place l'équation (44) à l'intérieur de notre plage d'incertitude expérimentale.

Pour le niveau 3 de l'interaction entre l'oxyde de carbone et le molybdène, nous avons vu que l'impact du faisceau d'électrons de 100 eV produit une ionisation dissociative. La section efficace de ce processus en phase gazeuse de CO est $6.10^{-18} cm^2$ et le seuil d'ionisation est 23,2 eV, le spectre d'absorption infra-rouge de DEN BENSTEN déjà

cité ainsi que la description que nous avons brièvement donnée de la liaison carbonyle linéaire en théorie des orbitales moléculaires, laissent prévoir un abaissement du seuil d'ionisation dissociative avec l'accroissement des énergies de liaison. Corrélativement la distance Mo-CO diminue. Pour les niveaux 1-2 non distingués, MOORE [10] indique un seuil d'ionisation compris entre 17 et 18,3 eV ; pour le niveau 3, LICHTMAN [67] a trouvé 20,0 $\pm$ 0,5 eV).

Les seuils d'ionisation dissociative :

$$e^- + Mo\text{-}CO \rightarrow Mo\text{-}C + O^+ + 2\,e \qquad (45)$$

sont donc dans l'ordre prévisible suivant la force de la liaison.

La section efficace de production de O^+ dans le niveau 3 est, d'après notre tableau 6, $1,5.10^{-19}$ cm^2, tandis que pour la production de neutres, $\sigma_e = 4.10^{-17}$ cm^2. La faible valeur de σ^+ est due ici non seulement à une neutralisation analogue à la réaction (41), mais encore à la capture de l'ion neutralisé par la surface, la distance C-O étant beaucoup plus petite que la distance Mo-CO du niveau 4 de liaison : nous avons en effet une très faible quantité d'oxygène en phase gazeuse, même si l'on tient compte de la réactivité de l'oxygène atomique. Le phénomène de recapture intervient aussi pour CO ionisé d'abord, neutralisé ensuite, d'où la valeur également réduite de σ_e par rapport à celle du niveau 4. Enfin, à propos de O^+, il faut tenir compte aussi dans l'interprétation de σ_3^+, de l'effet d'écran du carbone qui reste sur le molybdène.

6. - LA REFLEXION DES ELECTRONS DE 20 eV

Nous avons déjà indiqué qu'il faut associer la brusque montée de ΔV, cession d'énergie des électrons incidents au complexe de surface, à l'apparition du niveau 2 d'énergie désigné aussi par "structure d" dans le paragraphe 4 de ce chapitre. Il n'y a pas d'interprétation simple de ce phénomène, d'autant moins que le coefficient de réflexion r est déjà très près de sa valeur asymptotique. Cependant si l'on se réfère à la relation de PAULING-STEVENSON du paragraphe V.6., appliquée cette fois à une liaison entre CO et une surface solide déjà presque totalement modifiée compte tenu du taux de remplissage du niveau 1, le rapport du terme ionique au terme de covalence doit croître, d'une part par accroissement du potentiel de sortie φ, d'autre part par la diminution du terme E (M-M). La structure (d) a donc un caractère plus fortement ionique que (b), suffisant pour compenser et au-delà sa plus faible densité superficielle.

7. - CONCLUSIONS

L'étude de la dissociation thermique, de la désorption électronique, de l'adsorption et de la réflexion des électrons lents dessine déjà l'essentiel de l'interaction entre l'oxyde de carbone et les métaux de transition.

Elle nous laisse cependant deux questions importantes :

- si la relation d'ELOVICH décrit assez bien la capture, et plus encore peut être interprétée par un processus bimoléculaire plausible à partir de la décroissance de la densité des structures du type (a), nous n'avons pour comprendre la première partie de l'absorption, que le modèle de ROBERTS et MILLER [68] ou de REDHEAD [26], en contradiction apparente avec cette relation. Pouvons-nous concilier les deux points de vue ? Peut-on dégager les principes d'un autre formalisme qui sauvegarde la cohérence ?
- la corrélation énergie-entropie - une fois débarrassée de l'effet dit de température lorsque le domaine d'exploration de celle-ci est étroit - revêt une spécificité apparente vis à vis de l'adsorbant par l'intermédiaire du facteur préexponentiel de l'équation d'ARRHENIUS. Quelle est la signification profonde de cette corrélation ?

Dans les deux chapitres qui suivent nous répondrons à ces deux questions.

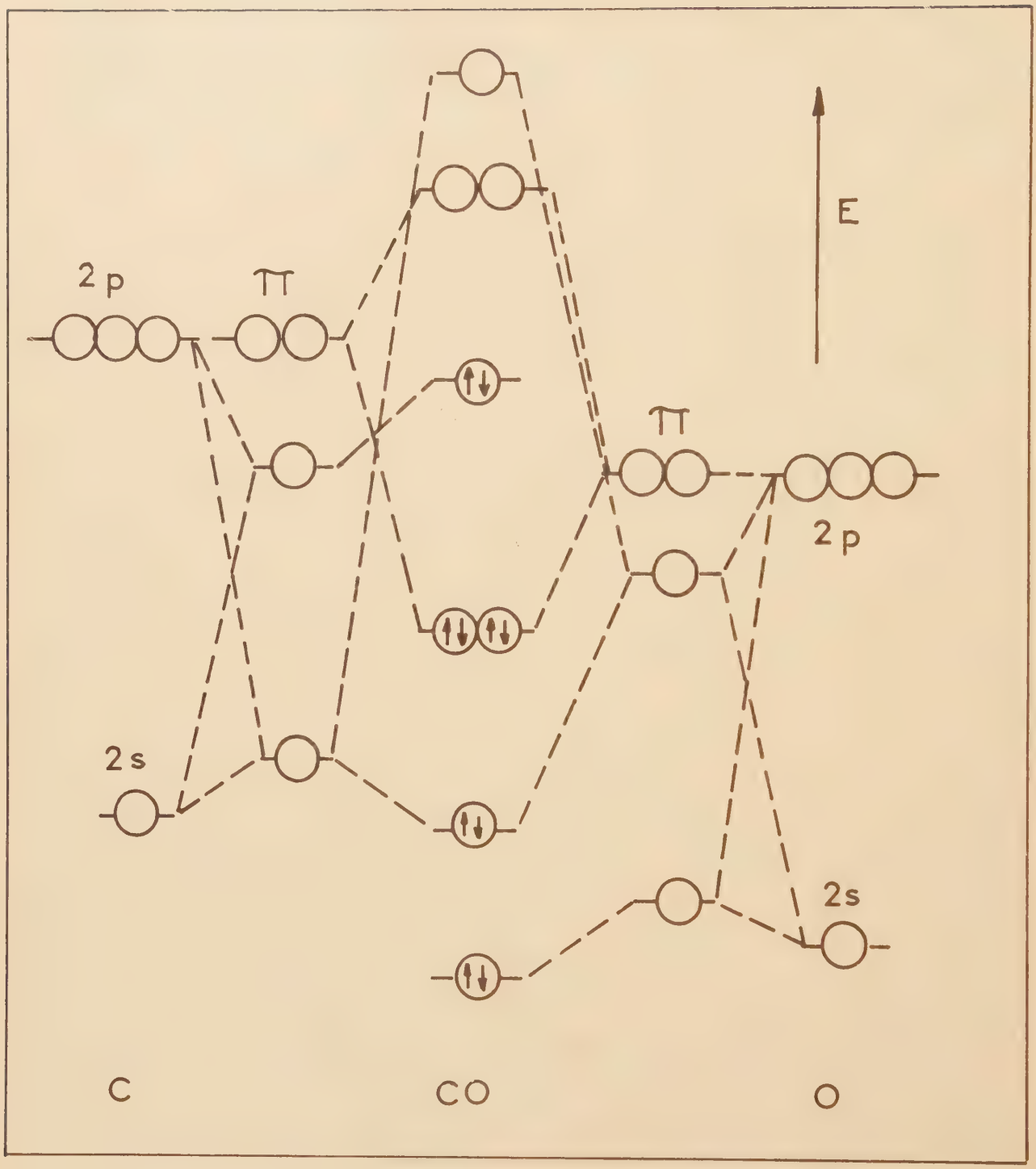


Figure 48 - Diagramme électronique simplifié de l'oxyde de carbone

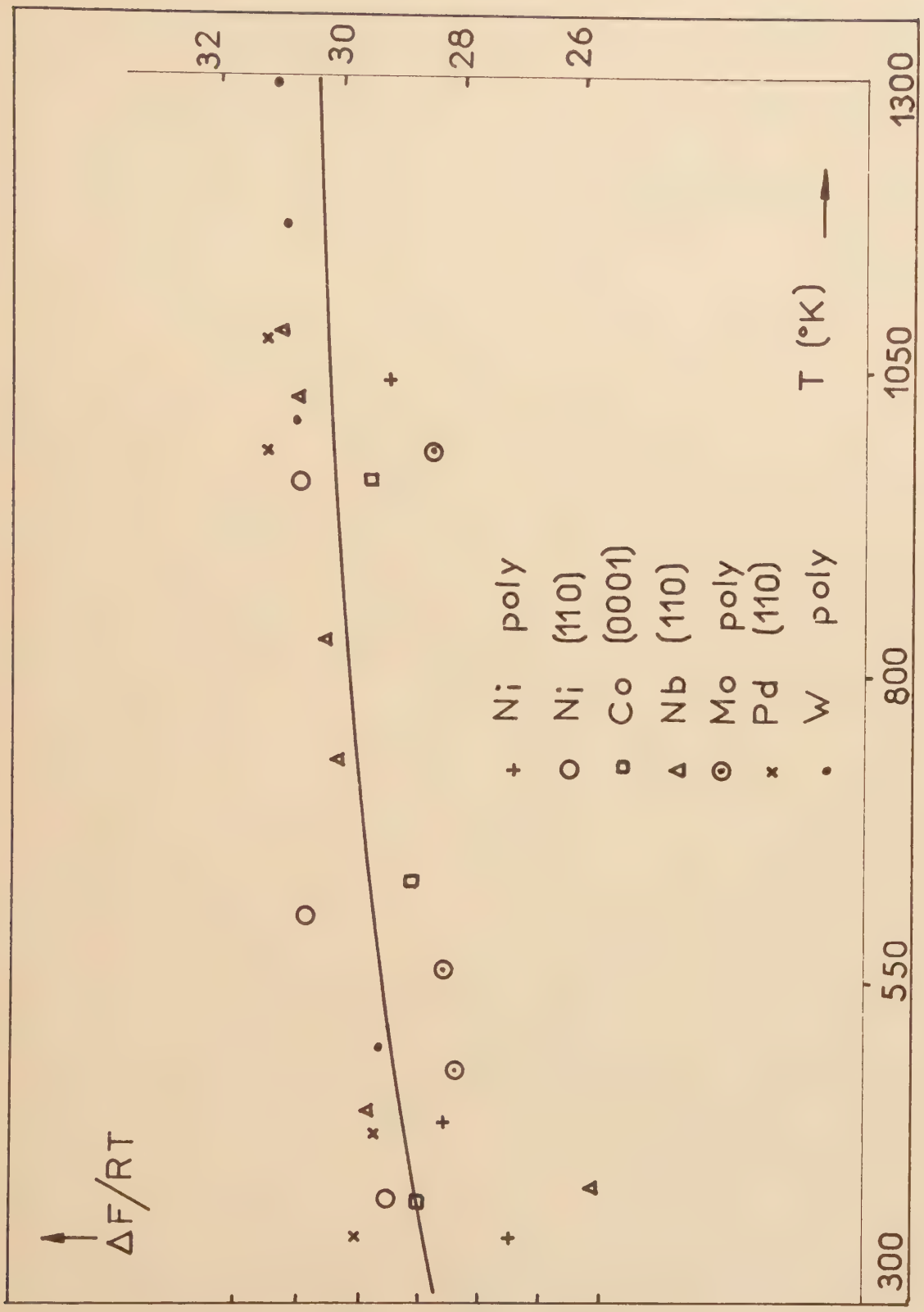


Figure 49 - L'énergie libre dans la dissociation thermique

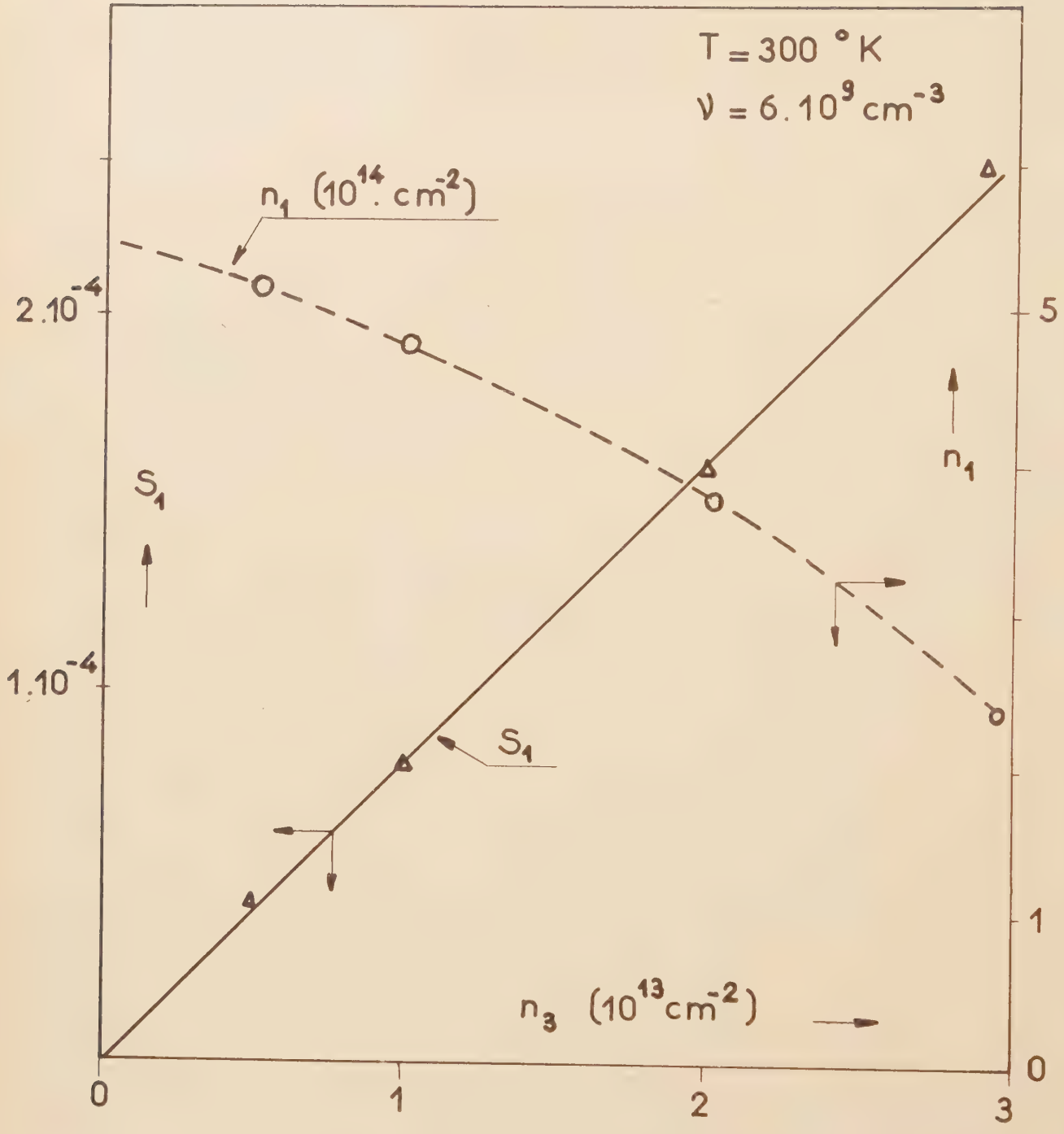


Figure 50 -

La capture de l'oxyde de carbone sur la face (110) du nickel : coefficient de capture et densité n_1 (forte énergie) en fonction de la densité n_3 (faible énergie).

CHAPITRE VI
LA CAPTURE SUPERFICIELLE DE L'OXYDE DE CARBONE

1. - INTRODUCTION

Comme l'a récemment fait remarquer GRIMLEY [80] la compréhension des propriétés superficielles d'un solide implique la résolution de deux problèmes : le premier est la description électronique de la surface nue et le second - qui n'est pas seulement corrollaire - l'altération de la configuration électronique lorsque des éléments différents du solide sont adsorbés à sa surface.

Le premier problème a été approché par TAMM [81] , SHOCKLEY [82] et ARTMANN [83] . Les bandes de TAMM peuvent être retrouvées par la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) en prenant une orbitale par atome et en changeant l'intégrale coulombienne pour les atomes de surface.

Le second problème, traité à l'aide de l'approximation CLOA dans le mémoire de GRIMLEY déjà cité, a les solutions qualitatives suivantes pour un, deux et 2 n_s particules adsorbées :

- pour un atome adsorbé apparaissent de nouveaux niveaux électroniques. Les fonctions d'onde correspondantes décroissent rapidement lorsqu'on s'éloigne de cet atome d'où la possibilité de liaisons localisées,
- pour deux atomes adsorbés, il y a interaction par le réseau solide et la localisation des liaisons implique que les nouveaux niveaux électroniques soient en dehors des bandes normales du cristal solide,
- enfin pour une couche adsorbée complète, l'approximation prévoit essentiellement des bandes d'énergie tout en n'excluant pas la possibilité de niveaux discrets pour les fortes liaisons.

Cette description nous fournit une base pour l'écriture de la cinétique de capture : elle permet d'introduire un coefficient de capture qui dépendra de l'environnement de l'atome de surface qui éprouvera une collision avec la molécule CO ; elle permet aussi de remplir un niveau d'énergie à partir d'une population déjà existante sur la surface dans un autre niveau d'énergie. Le sens de l'évolution est évidemment donné par la tendance à la minimalisation de l'énergie libre du système.

2. - LES EQUATIONS DE LA CINETIQUE DE CAPTURE

Nous supposerons la possibilité d'existence de deux niveaux d'énergie de la liaison E_1 et E_2 avec $|E_1| > |E_2|$, le second étant induit par les molécules adsorbées en E_1. La densité n_1 maximale de CO est n_s, le nombre d'atomes de surface étant 2 n_s. La densité en E_2 est n_2 et à chacun de ces complexes de surface nous associerons au moins un atome métallique voisin : cette particularité permet de passer de la structure carbonyle linéaire (E_2) à la structure en pont (E_1) pour la liaison de l'oxyde de carbone à la surface.

Nous avons alors :

$$\frac{dn_1}{dt} = k_1 \nu (n_s - n_1) + k_2 n_2 \qquad (46)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_3 \nu n_1 (n_s - n_1) - k_4 n_2^2 - k_5 n_2 \qquad (47)$$

les k_i étant des paramètres dépendant de la température. Commentons ces équations : dans la première d'entre elles le terme en k_1 exprime la capture directe à partir de la phase gazeuse et le terme en k_2 le remplissage du niveau 1 à partir du niveau 2 ; dans la seconde équation le terme en k_3 est la capture de CO à partir du gaz sur des sites induits par les complexes de surface du niveau 1, tandis que le terme en k_4 représente l'auto-destruction de n_2 en faveur au moins de n_1, conversion qui est du second ordre ; enfin le terme $k_5 n_2$ est la désorption thermique naturelle que nous considérons comme négligeable à la température ambiante. Ces équations, en particulier le facteur limitant $(n_s - n_1)$, supposent que n_2 est petit devant n_1.

Lorsque n_1 tend vers n_s le système d'équations (46)-(47) se ramène au système (38)-(39) que nous avons déjà discuté : c'est l'un des termes de l'alternative de LANDSBERG pour l'équation d'ELOVICH.

Lorsque $n_1 \ll n_s$, négligeant pour l'instant le terme en k_1, et bien entendu les termes en k_4 et k_5 puisque $n_2 \ll n_1$, il vient :

$$\frac{dn_1}{dt} = k_2 n_2 \qquad (48)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_3 n_s \nu n_1 \qquad (49)$$

qui donnent :

$$n_1 = n_o \operatorname{ch} x t \qquad (50)$$

$$n_2 = \frac{n_o x}{k_2} \operatorname{sh} x t \qquad (51)$$

où l'on a posé :

$$x^2 = k_2 \, k_3 \, n_s \, \nu \tag{52}$$

l'origine des temps étant prise à $n_1 = n_o$ très petit - c'est la contribution initiale du terme en k_1, dans (46) et $n_2 = 0$.

Le coefficient de capture s_1 pour le niveau 1 sera donné par :

$$s_1 = s_{10} + s_{11}$$

avec :

$$s_{10} = \frac{4 \, k_1 \, n_s}{\bar{v}} \tag{53}$$

$$s_{11} = \frac{4 \, n_o \, x}{\bar{v} \, \nu} \, sh \, x \, t \tag{54}$$

Finalement, en éliminant le temps avec la condition $\frac{n_1}{n_o} >> 1$ on trouve,

$$s_1 = \frac{4 \, n_s}{\bar{v}} \left[k_1 + \frac{n_1}{n_s} \left(\frac{k_2 \, k_3 \, n_s}{\nu} \right)^{1/2} \right] \tag{55}$$

Ainsi au stade initial de l'adsorption le coefficient de capture croît avec le taux de couverture et à peu près comme l'inverse de la racine carrée de la pression de l'oxyde de carbone.

Pour deux valeurs différentes de ν , l'équation (55) permet de calculer k_1, ou s_{10}. Soient ν' et ν'' ces deux valeurs et s'_1 et s''_1 les valeurs correspondantes du coefficient de capture on a :

$$s_{10} = \frac{s''_1 \left(\frac{\nu''}{\nu} \right)^{1/2} - s'_1}{\left(\frac{\nu''}{\nu'} \right)^{1/2} - 1} \tag{56}$$

On en déduit k_1 d'après (53). Il est alors possible de calculer le produit $k_2 \, k_3$ toutes les autres grandeurs étant expérimentalement connues dans (55). D'autre part pour t suffisamment petit les relations (50) et (51) permettent d'écrire :

$$\frac{n_2}{n_1} = k_3 \, \nu \, n_s \, t \tag{57}$$

ce qui donne k_3 pour une valeur convenable de t. On en déduit k_2 qui est l'inverse d'un temps de transition du niveau 2 au niveau 1. L'énergie d'activation de cette transition peut être alors évaluée, la température étant connue. Nous désignerons cette énergie par E_c.

Si dans le système d'équations (48)-(49) on réintroduit le terme en k_5 avec la condition $k_5 >> k_2\ k_3\ \nu\ n_s$, il vient :

$$\frac{dn_1}{dt} = k_2\ n_2 \tag{48}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_3\ n_s\ \nu\ n_1 - k_5\ n_2 \tag{58}$$

et l'on a :

$$n_1 = n_o\ e^{x_1\ t} \tag{59}$$

$$n_2 = \frac{k_3\ \nu\ n_s\ n_o}{k_5}\ e^{x_1\ t} \tag{60}$$

où n_o a la même définition qu'antérieurement et x_1 est égal à $k_2\ k_3\ \nu\ n_s/k_5$.

D'après (48), (59) et (60), il est clair que le coefficient de capture croît encore avec le taux de couverture au début de l'adsorption, mais il devient indépendant de la pression.

3. - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE COEFFICIENT DE CAPTURE s_1

Dans le système d'équations (46)-(47) que nous proposons, nous avons indiqué que les k_i dépendent de la température. Précisons-le : k_1 et k_3 qui correspondent à la capture de CO à partir de la phase gazeuse sont normalement [22] faiblement dépendants de la température de solide.

Par contre, k_2 et k_5, associés respectivement aux transitions du niveau 2 au niveau 1 et du niveau 2 à la phase gazeuse peuvent dépendre fortement des variations de température. Ces grandeurs sont proportionnelles à $e^{-E_c/RT}$ pour k_2 et $e^{-E_d/RT}$ pour k_5, E_d étant ici l'énergie de liaison du niveau 2. Le facteur de proportionnalité sera le même pour les k_i dans un faible intervalle de température.

Nous considérons le système d'équations (48)-(58) pour le début de l'adsorption.

Le signe de la dérivée ds_1/dT est le même que celui de $\frac{d}{dT}\left(\frac{dn_1}{dt}\right)$:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dn_1}{dt}\right) = n_2\ \frac{dk_2}{dT} + k_2\ \frac{dn_2}{dT}$$

et on trouve alors :

$$(E_c - E_d)\ \frac{ds_1}{dT} > 0 \tag{61}$$

Le coefficient de capture croît avec la température si l'énergie d'activation

de la conversion est supérieure à l'énergie de liaison du niveau 2.

4. - COMMENTAIRES

La représentation que nous proposons ici pour la capture du gaz à la surface du métal est semi-empirique car elle ne permet pas de prévoir les valeurs numériques des k_i. C'est une conséquence de la complexité des phénomènes collectifs qui sont impliqués ici.

Cependant, ce formalisme permet de concilier les données expérimentales actuelles : suivant que l'on donne la prépondérance aux termes en k_1 , k_3 ou au contraire en k_2, k_4 ou k_5 on décrit un modèle à sites préexistants à la surface ou à l'opposé un modèle à sites induits.

Dans la mesure où l'on peut relier entre eux les paramètres k_i, les équations (46) et (47) suggèrent des expériences systématiques à températures et pressions échelonnées.

CHAPITRE VII
LA CORRELATION ENERGIE - ENTROPIE.

1. - INTRODUCTION

C'est certainement dans le domaine de la catalyse hétérogène que l'on trouve le plus grand nombre de données expérimentales pour la corrélation énergie-entropie [14] [15] [16] [17] , [84] [85] [86] [87] [88] . Bien que la validité de certaines d'entre elles puisse être discutée comme l'a fait EXNER [89] , il reste qu'on se trouve en présence d'un faisceau d'informations exceptionnel par son ampleur. Cette corrélation s'exprime par :

$$E - T_i \Delta S = \text{Constante} \qquad (62)$$

la grandeur T_i étant elle-même une constante : la température dite isocinétique. La généralité expérimentale de (62) l'a fait désigner sous le nom de "loi de compensation". Dès 1925, CONSTABLE [15] tentait de l'interpréter par la théorie de l'hétérogénéité des sites d'adsorption. En 1935, DE BOER [23] formulait l'hypothèse d'une dépendance de E de la température et montrait que dans ces conditions, il existe une relation analogue à (62) même pour une surface homogène. Une variante du modèle de CONSTABLE devait être ensuite proposée par CREMER [16] qui, pour la distribution des sites de réaction, substituait une distribution de BOLTZMANN à celle de GAUSS utilisée par CONSTABLE. Enfin, en 1952, COUPER et ELEY [87] et en 1957 ELEY et ROSSINGTON [24] postulaient un couplage des atomes de surface du solide afin d'expliquer les variations expérimentales de l'équation d'ARRHENIUS, variations qui peuvent atteindre dix ordres de grandeur ou plus.

Les interprétations de DE BOER d'une part, CONSTABLE et CREMER de l'autre, reviennent à se donner une équation supplémentaire, facile à formuler en cinétique. Elles ont donc été confrontées très souvent avantageusement avec l'expérience, d'autant plus que celle-ci se déroule en général dans un domaine relativement étroit de température. L'hypothèse de COUPER et ELEY, parce que faisant appel à un phénomène collectif mal connu, a paru plus difficile à mettre en équation : elle est donc restée une suggestion.

Dans le passé récent, on doit à ROGINSKII et KHAIT [90] une reprise ingé-

nieuse de la théorie du couplage à l'aide de volumes locaux élémentaires ; à BURSHTEIN et co-auteurs [86] un nouveau développement de la théorie des "sites" ; à KOUZNETZOV [91] une approche thermodynamique sérieuse malgré des approximations nécessaires.

Nous expliciterons ΔS en fonction de E en utilisant les modes de vibrations des particules de surface. C'est donc un développement de l'hypothèse d'ELEY, étayée par ailleurs par nos résultats expérimentaux en cinétique d'adsorption de CO sur les métaux de transition. Sans nuire à la généralité nous nous limiterons en pratique à la dissociation thermique des systèmes gaz-solides, objet de ce travail.

2. - DESCRIPTION DU MODELE DE SURFACE

La surface que nous considérons ici a les propriétés suivantes :

a) elle est constituée par un réseau bidimensionnel plan et régulier partiellement ou totalement occupé par des particules indiscernables en dehors de leur position dans le réseau.

b) le nombre de cases du réseau est $2\ n_s\ cm^{-2}$

c) la densité numérique des particules est $n \leq 2\ n_s$. Si chaque particule occupe deux cases adjacentes par exemple, la densité maximale est n_s.

d) la masse spécifique de cette feuille de particules est

$$\delta = mn \sqrt{2n_s} \tag{63}$$

où m est la masse d'une particule.

e) l'énergie de liaison de la "feuille de particules" au solide sous-jacent est E ; elle peut prendre différentes valeurs discrètes $E \leq E_m$, E_m étant l'énergie de cohésion du solide sous-jacent. Si E est exprimé par mole, la tension de la surface est :

$$\gamma = E\ \frac{n}{N_o} \tag{64}$$

où N_o est le nombre d'AVOGADRO.

f) la vitesse c de propagation des ondes acoustiques - ce sont en fait des ondes de RAYLEIGH [92] - dans la "feuille de particules" est donnée par :

$$c = \left(\frac{2\pi\gamma}{\lambda_1 \delta \epsilon}\right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma\omega}{\delta\epsilon}\right)^{1/3} \tag{65}$$

où λ_1 et ω sont respectivement les longueurs d'onde et pulsation correspondantes et ϵ un paramètre sur lequel nous reviendrons. Cette définition de c favorise surtout les faibles longueurs d'onde en exprimant la dépendance de c de la quantité $\lambda_1 \sqrt{n}$ lorsqu'elle est de l'ordre de l'unité [93] . La relation (65) suppose aussi la surface isotrope.

3. - LA FONCTION DE HELMHOLTZ DE LA SURFACE

Pour calculer cette fonction

$$F = - kT \log_e Z \tag{66}$$

où Z est la fonction de partition et k la constante de BOLTZMANN, il nous faut d'abord étudier les ω et tenir compte de la quantification des ondes stationnaires.

Si nous considérons une surface rectangulaire par exemple de dimensions lx et ly, les ω_j sont tels que :

$$\omega_j^2 = \left(\frac{\pi c k_j}{lx}\right)^2 + \left(\frac{\pi c m_j}{ly}\right)^2 \tag{67}$$

les k_j et m_j étant chacun et indépendamment pris dans la suite des nombres entiers. Dans la surface (k_j, m_j) des ω pour laquelle nous choisissons un centre 0, les points représentatifs des ω_j, tels que $\omega_j < \omega$ sont à l'intérieur du cercle de centre 0 et de rayon ω. Par unité de la surface (k_j, m_j) il y a $\frac{lx\ ly}{\pi^2 c^2}$ de ces points et dans un quadrant du cercle $\frac{lx\ ly\ \omega^2}{4\pi c^2} = j$. Si bien que le nombre des ω_j compris entre ω et $\omega + d\omega$ est :

$$dj = \frac{lx\ ly}{2\pi c^2}\ \omega\ d\omega \tag{68}$$

Le nombre de modes à la surface du solide est :

$$2n\ lx\ ly = \int_0^{\omega_m} dj = \frac{lx\ ly}{2\pi}\left(\frac{\delta\epsilon}{\gamma}\right)^{2/3} \int_0^{\omega_m} {}^{1/3}\ d\omega \tag{69}$$

d'où l'on déduit la fréquence de coupure $\omega_m/2\pi$:

$$\omega_m = \left(\frac{16\pi}{3}\right)^{3/4} \left[\frac{En^{3/2}}{\epsilon M (2 n_s)^{1/2}}\right]^{1/2} \tag{70}$$

E étant donné par mole et M étant la masse moléculaire du constituant de la surface.

Pour l'onde stationnaire de rang j, les niveaux sont donnés par $\hbar\omega_j (n_j + \frac{1}{2})$ où n_j est entier positif (nombre de phonons et $\hbar = h/2\pi$. La valeur Z de (66) peut maintenant être exprimée sous la forme :

$$Z = e^{-E_o/kT} \cdot Z_1 Z_2 \cdots Z_{2n} \tag{71}$$

avec :

$$Z_j = \sum_{n_j} e^{-\hbar\omega_j n_j/kT} = (1 - e^{-\hbar\omega_j/kT})^{-1} \tag{72}$$

$$E_o = \frac{(A - A_o)^2}{2 K A_o} + \frac{1}{2} \hbar \sum_1^{2n} \omega_j \qquad (73)$$

Le premier terme du second membre de (73) est l'énergie potentielle de compression statique, K étant le coefficient de compressibilité de la surface et A_o l'aire unité de la surface à l'équilibre. Nous supposerons par la suite ce terme indépendant de la température ce qui n'est pas rigoureux mais n'altère pas sensiblement les résultats du calcul.

L'énergie libre s'écrit alors :

$$F = - kT \log_e Z = E_o + kT \sum_1^{2n} \log_e (1 - e^{- \hbar \omega_j / kT}) \qquad (74)$$

Remplaçant les sommes de j = 1 à j = 2n par des intégrales de 0 à ω_m il vient :

$$F = \frac{(A - A_o)^2}{2 K A_o} + \frac{\hbar}{4 \pi} \left[\frac{\epsilon M (2n_s)^{1/2}}{E} \right]^{1/2} \int_o^{\omega_m} \omega^{4/3} \, d\omega$$

$$+ \frac{kT}{2 \pi} \left[\frac{\epsilon M (2n_s)^{1/2}}{E} \right]^{1/2} \int_o^{\omega_m} \omega^{1/3} \log_e (1 - e^{-\hbar \omega / kT}) d\omega \qquad (75)$$

Pour la suite du calcul nous posons :

$$y = \frac{\theta}{T} = \frac{\hbar \omega}{kT} \qquad (76)$$

$$y_m = \frac{\theta_m}{T} = \frac{\hbar \omega_m}{kT} \qquad (77)$$

et nous développons en série f (y) tel que :

$$f(y) = \frac{y e^{-y}}{1 - e^{-y}} \approx 1 - \frac{1}{2} y + \frac{1}{6} y^2 \qquad (78)$$

afin de calculer la deuxième intégrale de (75). Nous obtenons finalement :

$$F = Fo + F(T)$$

où

$$F(T) = B y_m^{-1} \left[\log_e (1 - e^{-y_m}) - 1 + \frac{2}{7} y_m - \frac{1}{15} y_m^2 \right] \qquad (79)$$

$$B = 2 k \theta_m$$

$$Fo = \text{Constante} \quad \left(\frac{dFo}{dT} = 0 \right)$$

Nous pouvons donc calculer l'entropie S_1 de la surface, telle que :

$$S'_1 = - \frac{\partial F}{\partial T} \tag{80}$$

Nous plaçant dans l'hypothèse où chaque particule occupe deux cases adjacentes du réseau de surface, l'entropie totale de la surface sera :

$$S' = S'_1 + S'_2 \tag{81}$$

où S'_2 est l'entropie de configuration lorsque $n < n_s$

$$S'_2 = k \left[\log_e \left(\frac{n_s}{n} - 1 \right) - \frac{n_s}{n} \log_e \left(1 - \frac{n}{n_s} \right) \right] \tag{82}$$

En toute rigueur S'_1 et S'_2 ne sont pas indépendants l'un de l'autre et (81) est ainsi une approximation : nous pouvons la légitimer en excluant dans E la contribution due à cette corrélation.

4. - L'ENTROPIE

Dans ce qui suit, afin de faciliter ultérieurement les comparaisons des résultats de calcul avec les valeurs numériques usuelles, nous exprimerons l'entropie en terme d'énergie par degré et par mole. L'équation (80) nous donne alors :

$$\frac{S_1}{R} = - 2 \left(\log y_m - 2 - \frac{1}{60} \; y_m^{\,2} \right) \tag{83}$$

en tenant compte du développement en série de f (y) - (78). On a de même :

$$\frac{S_2}{R} = - \log_e y_m^{\,2} + \left(1 - \frac{\mu^2}{y_m^{\,2}} \right) \log_e \left(\mu^2 - y_m^{\,2} \right) + \frac{\mu^2}{y_m^{\,2}} \log_e \mu^2 \tag{84}$$

avec :

$$\mu^2 = y_m^{\,2} \; \frac{n_s}{n} \tag{85}$$

L'entropie totale S est alors telle que :

$$\frac{S}{R} = - 2 \log_e y_m^{\,2} + 4 + \frac{1}{30} \; y_m^{\,2} + \left(1 - \frac{\mu^2}{y_m^{\,2}} \right) \log_e \left(\mu^2 - y_m^{\,2} \right) + \frac{\mu^2}{y_m^{\,2}} \log_e \mu^2 \tag{86}$$

Si l'on considère la surface nue d'un métal, plus précisément la "feuille

d'atomes'' de surface du métal, l'entropie de configuration disparaît ($n = 2\ n_s$) et $E = E_m$, c'est-à-dire l'énergie de cohésion. On pourra donc écrire :

$$\frac{S_c}{R} = -2 \log_e y_{mc}^2 + 4 + \frac{1}{30} y_{mc}^2 \qquad (87)$$

l'indice c caractérisant la surface métallique nue.

Imaginons maintenant une couche - plus ou moins complète - de molécules adsorbées à la surface d'un métal. Par rapport à la seconde couche atomique du métal, en allant vers l'intérieur, le potentiel de la couche de molécules est $E + E_m$ et nous avons vu que son entropie prise depuis le zéro absolu est S. Le passage de cette surface complexe à la surface nue du métal (première couche d'atomes), par dissociation thermique implique la fourniture de l'énergie E. La variation d'entropie de la surface est :

$$\Delta S = S_c - S \qquad (88)$$

et nous ne faisons pas entrer en ligne de compte, ni l'entropie d'expansion du gaz libre, fournie par la source de chaleur de la dissociation, ni le terme PV du gaz. Dans l'équation (3), les termes correspondants de ΔF sont donc bien E et ΔS tel que nous définissons ce dernier par (88), l'astérisque étant supprimé. En posant :

$$\rho = \frac{\mu^2}{y_m^2} \qquad (89)$$

il vient :

$$\frac{\Delta S}{R} = 3 \log_e \rho + \left(\frac{1}{\rho} - 1\right) \log_e (1 - \rho) + \frac{1}{30} \frac{\mu^2}{\rho} (1 - \rho^2) \qquad (90)$$

Avant de faire l'étude analytique de cette équation, nous tiendrons compte pour notre modèle de deux conclusions d'origine expérimentale : les $\frac{\Delta S}{R}$ pour le niveau E_1 sont voisins de zéro et les densités de population n dans les différents niveaux varient grosso modo comme le carré des énergies de liaison correspondantes. Nous écrirons donc :

$$\frac{\Delta S}{R}(E_1) = 1 - \rho_1 = 0 \qquad (91)$$

et

$$\frac{n}{n_s} = \left(\frac{E}{E_1}\right)^2 \qquad (92)$$

Les expressions antérieurement données de ρ, μ, y_m et y_{mc}, permettent alors d'écrire :

$$\frac{E_1}{E_m} = (2)^{3/2} \frac{\epsilon M}{\epsilon_c M_c} \qquad (93)$$

qui définit le rapport ϵ / ϵ_c à priori si l'on calcule E_1, par exemple par la méthode de PAULING-STEVENSON. Les ϵ, que nous avons introduits à propos de la propagation des ondes dans un milieu dispersif (équation 49), ne sont donc pas de simples paramètres ajustables : leur signification physique est liée au concept de "masse apparente" bien connu en théorie des bandes.

L'équation (90) ne permet pas le calcul direct de $\frac{\Delta S}{R}$. Elle contient T_s par μ^2. Nous éliminerons la température en remarquant que nous avons trouvé (fig. 49) :

$$\frac{\Delta F}{RT_s} = \frac{E}{RT_s} - \frac{\Delta S}{R} \# 30 \qquad (94)$$

ou encore :

$$\frac{\Delta S}{R} = \lambda - 30 \qquad (95)$$

Le tableau 10 suivant donne $\Delta S/R$ en fonction de ρ et aussi de E/E_1 égal à $\rho^{1/2}$. Si l'on fixe la valeur de E_1 on fixe aussi l'échelle des températures caractéristiques de la dissociation thermique reportées dans ce tableau pour le système oxyde de carbone-nickel.

Tableau 10

EVOLUTION DE LA VARIATION D'ENTROPIE ΔS AVEC ρ

(adsorption localisée)

ρ	10^{-2}	2.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}	2.10^{-1}	5.10^{-1}	1
E/E_1	10^{-1}	$1,4.10^{-1}$	$2,29.10^{-1}$	$3,16.10^{-1}$	$4,47.10^{-1}$	$7,07.10^{-1}$	1
$\frac{\Delta S}{R}$	- 14,8	- 12,6	- 10	- 7,9	- 5,6	- 3	0
E (eV)	0,2	0,29	0,46	0,65	0,92	1,45	2*
T_s (°K)	160	193	263	345	445	631	803*

* $E_1 = 2$ eV

La représentation complète de $\frac{\Delta S}{R}$ (ρ) est donnée qualitativement à la figure 51 (coordonnées non linéaires arbitraires) afin d'en préciser l'allure. Une représentation exacte peut être trouvée à la figure 55 pour la partie intéressante (branche inférieure) de cette fonction : il existe en effet deux valeurs de $\frac{\Delta S}{R}$ pour une même valeur de ρ ce qui provient de ce que l'équation en λ déduite de (90) et (95) est du second ordre. Sur la même figure 51 nous avons tracé $T_s(\rho)$ dans le cas où $E_1 = 2$ eV.

Le tableau 10 indique, pour les faibles valeurs de ρ, une décroissance plus

importante que celle observée expérimentalement pour la température T_s: on touche ici aux limites du modèle et c'est en particulier une conséquence de la proportionnalité de la densité n au carré de l'énergie E. Même en tenant compte du couplage des molécules adsorbées par les atomes de surface, les interactions impliquées sont à grande distance et le modèle de réseau de surface monoatomique devrait être abandonné au profit d'un réseau diatomique.

Bien qu'il soit connu expérimentalement [94] qu'aux températures ordinaires la mobilité de l'oxyde de carbone adsorbé est faible nous avons essayé d'évaluer $\frac{\Delta S}{R}$ dans l'hypothèse d'une totale mobilité. A l'équation (90) il faut alors substituer :

$$\frac{\Delta S}{R} = 2,5 \log_e \rho + \frac{\mu^2}{30} \frac{1 - \rho^2}{\rho} \qquad (96)$$

et le tableau 11 suivant résume les résultats numériques du calcul.

Tableau 11

EVOLUTION DE LA VARIATION D'ENTROPIE ΔS AVEC ρ
(adsorption mobile)

ρ	10^{-2}	2.10^{-2}	5.10^{-2}	10^{-1}	2.10^{-1}	5.10^{-1}	1
E/E_1	0,1	0,14	0,224	0,316	0,447	0,707	1
$\frac{\Delta S}{R}$	- 11,6	- 9,6	- 7,5	- 5,4	- 4	- 1,72	0
E (eV)	0,2	0,29	0,46	0,65	0,92	1,45	2*
T_s (°K)	130	165	240	310	415	600	803*

* $E_1 = 2$ eV

L'écart des $\frac{\Delta S}{R}$ par rapport aux valeurs expérimentales est ici considérable, ce qui milite en faveur de l'une des caractéristiques du modèle que nous proposons : la "localisation" de CO sur la surface.

5. - LA CORRELATION ENERGIE-ENTROPIE

Nous avons vu que l'on tend à représenter la corrélation observée expérimentalement entre énergie et entropie par une loi aussi simple que possible : l'approximation linéaire. La pente de cette droite $\Delta(\Delta S)/\Delta E$ est $1/T_i$ où T_i est la température dite isocinétique. Si l'on observe en outre que cette droite moyenne décrit en général l'intervalle

$0,1\ E_1$ à E_1, nous pouvons comparer le rapport T_i/T_m expérimental au rapport T'_i/T_m que nous allons définir à partir de notre modèle. T_m est comme antérieurement la température de fusion du métal.

D'après le tableau 9, on a :

$$E_1 \# 0,4\ E_m \tag{97}$$

D'autre part les tables permettent de déduire :

$$E_m \# 5,55.10^{-2}\ T_m \tag{98}$$

si E_m est exprimé en kilocalories-mole^{-1} et T_m en degrés Kelvin. En utilisant le tableau 10 pour ΔS ($\varphi = 10^{-2}$ et $R \# 2.10^{-3}$), on a :

$$\frac{T_i}{T_m} = \frac{0,4 \times 0,9 \times 5,55.10^{-2}}{14,8 \times 2.10^{-3}} = 0,675$$

$$\left(\frac{T'_i}{T_m}\right)_{cal} \# \left(\frac{T_i}{T_m}\right)_{exp} \# \frac{2}{3} \tag{99}$$

6. - CONCLUSIONS

Au terme de ce chapitre, le développement de notre étude sur l'entropie, nous a permis d'interpréter très simplement la loi de compensation et la signification qu'il faut attribuer à la température isocinétique. Mieux encore, notre modèle, sans faire intervenir de paramètre ajustable prédit cette température avec une précision comparable à celle de l'expérience.

Enfin, les ordres de grandeur numériques de $\Delta S/R$ et surtout la forme et l'amplitude de sa variation avec E sont à postériori une confirmation du couplage des complexes de surface.

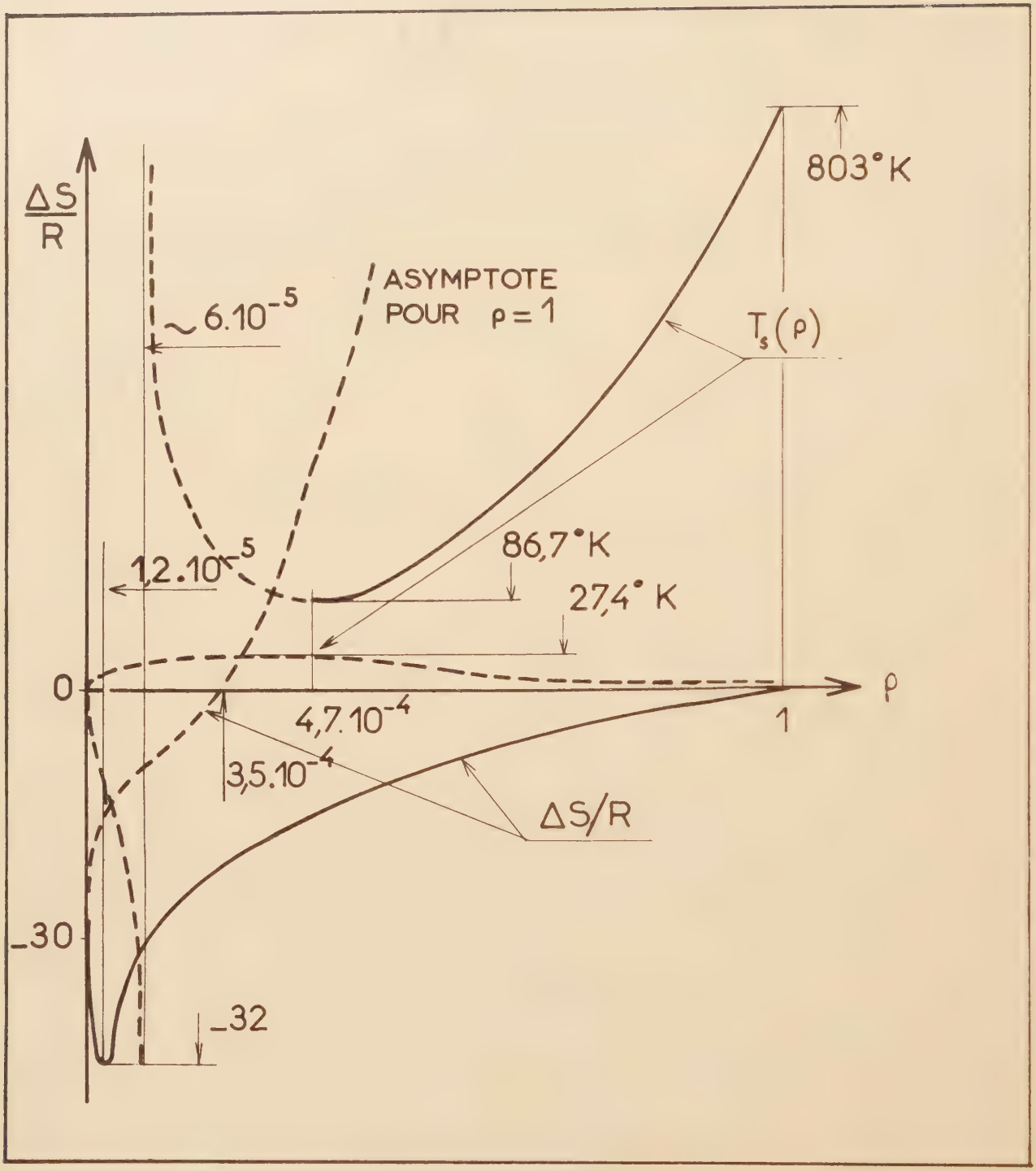


Figure 51 - Représentation de $\frac{\Delta S}{R}(\rho)$ et de $T_s(\rho)$ calculés.

CHAPITRE VIII
LE CONTROLE EXPERIMENTAL DE LA REPRESENTATION DES INTERACTIONS.

1. - L'ADSORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE

Nous considérons les systèmes CO-Ni (110), CO-W, N_2- W (d'après les résultats expérimentaux de D. ALPERT [41] , et enfin N_2-Nb (d'après R.A. PASTERNAK et R. GIBSON [44] .

1.1. L'oxyde de carbone et le nickel

A 300 °K et $\theta = 2.10^{-2}$, pour $\nu = 6.10^{9}$ cm^{-3} et $\nu = 1,6.10^{11}$ cm^{-3}, le début de l'adsorption nous donne expérimentalement $s'_1 = 3.10^{-4}$ et $s''_1 = 7.10^{-5}$. D'après (56) nous déduisons :

$$s_{10} = 1,5.10^{-5}$$

$$k_1 = 3,1.10^{-6} \text{ cm}^3 . \text{ s}^{-1}$$

En utilisant la relation (55), il vient :

$$k_2 k_3 = 8,8.10^{-31}$$

et d'après (57) on a :

$$k_3 = 1,4.10^{-29} \text{ cm}^5 . \text{ s}^{-1}$$

d'où :

$$k_2 = 6,3.10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

En tenant compte de la corrélation énergie-entropie déterminée par dissociation thermique des complexes de surface CO-Ni (110) on déduit une énergie d'activa-

tion E_c :

$$E_c = 0,13 \text{ eV}$$

La valeur de E_d (E_3 de CO-Ni (110) du chapitre IV) est égale à 0,17 eV. Par conséquent $E_c - E_d < 0$ et l'on doit s'attendre d'après l'inégalité (61) à trouver ds_1/dT négatif. C'est ce que l'on observe puisqu'en portant l'échantillon à 450 °K pendant 6.10^4 secondes pour $\nu = 6.10^9$ cm^{-3}, le coefficient de capture apparent de CO est de l'ordre de 10^{-5} [95] . L'adsorption résulte donc dans ce cas de l'existence du terme correspondant à s_{10}.

On peut encore remarquer que le rapport brut de s'_1 à s''_1 ($\sim$ 4,3) est comparable à celui de la racine carrée du rapport des pressions pendant les deux cycles d'adsorption ($(\frac{\nu''}{\nu'})^{1/2} \simeq 5,1$).

Le modèle proposé par les équations (46)-(47) est donc bien vérifié dans ses conséquences par le système CO-Ni (110).

1.2. L'oxyde de carbone et le tungstène

Nous avions remarqué que la cinétique de capture de CO sur le tungstène est beaucoupplus rapide que sur le nickel (110). D'où la quasi-impossibilité dans notre montage expérimental de contrôle de considérer les très faibles taux de couverture. Néanmoins, à partir des résultats représentés à la figure 45, il est possible de déduire k_2 et par les mêmes considérations du paragraphe précédent, de calculer E_c. On trouve :

$$E_c = 0,61 \text{ eV}$$

La valeur de E_d pour le premier niveau de chimisorption est 0,81 eV, si bien qu'au début de l'adsorption on devrait avoir une diminution du coefficient de capture lorsque l'on élève la température.

Nous avons porté celle-ci à 600 °K pendant des cycles d'adsorption de durée croissante en maintenant la densité en phase gazeuse à $\nu = 7,5 . 10^8$ cm^{-3}.

La figure 52 sur laquelle nous reproduisons, à titre de comparaison les courbes de la figure 45, montre l'adsorption de CO en fonction du temps sur le tungstène polycristallin à 600 °K.

De n_{123} (t) qui groupe les trois complexes à forte énergie de liaison, nous déduisons les coefficients de capture qui sont représentés à la figure 53 en fonction du taux de couverture θ . Avec $n_s \simeq 6.10^{14}$ cm^{-2}, au-delà de $\theta = 0,6$ le taux de croissance de n_{123} est plus rapide à 600 °K qu'à 300 °K. Ce résultat est l'inverse de celui prévu pour les faibles valeurs de θ que nous avons étudiées sur le système CO-Ni (110), étant entendu que $E_d < E_c$.

Nous remarquons alors que l'unité de temps étant environ 1 000 fois plus

petite pour CO-W que CO-Ni, les durées d'exposition de la surface métallique à CO correspondant à la figure 52 sont suffisantes pour l'apparition des niveaux intermédiaires de liaison, du type (d) pour fixer les idées. Nous pouvons alors attribuer une équation (46) à l'un de ces niveaux, décelables expérimentalement à partir de $\theta = 0,5$. Le temps nécessaire pour leur apparition par rapport au temps nécessaire pour parvenir à $\theta = 1$, et leur densité de population entraînent dans une telle équation (46) une valeur de k_2 plus petite que celle qui se rapporte au niveau de liaison 1, et par conséquent, une énergie d'activation $E_c > E_{c1}$. Pour le nickel (110) nous avons calculé pour le niveau 2

$$E_{c2} = 0,47 \text{ eV}$$

$$E_{c2} > E_d > E_{c1}$$

si bien qu'au bout d'un temps plus long que les 6.10^4 secondes à 450 °K (ou dans un temps comparable à plus haute température) nous aurions pu obtenir l'inversion de $\frac{ds}{dT}$.

Revenant au tungstène polycristallin, nous trouvons à partir de nos enregistrements de n, et pour le niveau 3

$$E_{c3} = 0,93 \pm 0,1 \text{ eV}$$

$$E_{c3} > E_d = 0,81 \text{ eV}.$$

Ce résultat confirme donc le modèle décrit par le système d'équations (46)-(47). En toute rigueur nous devons ajouter qu'il faut attribuer au niveau intermédiaire que l'on considère sa propre échelle de taux de couverture θ.

1.3. L'azote et le tungstène ou le niobium

Il nous a paru opportun de présenter ici deux ensembles de résultats expérimentaux de la littérature, qui, à notre connaissance, n'ont pas encore reçu d'interprétation.

Le premier d'entre eux est dû à D. ALPERT [41] déjà cité, qui semble seul jusqu'ici à avoir mesuré les coefficients de capture pour les très faibles taux de couverture. La partie supérieure de la figure 54 montre les courbes obtenues pour le système N_2-W à la température ambiante et pour les densités ν en phase gazeuse 3.10^8 et 6.10^9 cm^{-3}. Si l'on considère le rapport des pentes au début de l'adsorption, on voit qu'il est sensiblement inverse de la racine carrée du rapport des densités correspondantes.

Le second ensemble de résultats est une contribution de R.A. PASTERNAK et R. GIBSON [44] à l'étude du système N_2-Nb.

Nous avons reproduit à la partie inférieure de la figure 54 les coefficients

de capture mesurés par ces auteurs à $\nu = 6.10^8$ cm^{-3}, en fonction du taux de couverture et de la température. On note un ds/dT négatif au début de l'adsorption, positif à la fin, le point d'inversion étant voisin ici de $\theta = 0,6$. A 725 °K, c'est-à-dire au voisinage de la température caractéristique que nous indiquons pour le doublet du niveau intermédiaire (tableau 7) le coefficient de capture est déjà presqu'indépendant de la densité de population. Notons aussi que cette densité totale paraît croître avec T ce qui milite encore en faveur de la représentation type (d) qui utilise une deuxième valence des atomes de surface.

Compte tenu des comportements souvent comparables de N_2 et CO (isoélectroniques) et malgré l'adsorption dissociative de N_2, nous trouvons ainsi dans les résultats expérimentaux d'ALPERT, PASTERNAK et GIBSON une nouvelle démonstration de la validité de l'interprétation que nous donnons à la cinétique de capture de CO sur les métaux de transition.

2. - LA CORRELATION ENTROPIE - ENERGIE

Au chapitre précédent nous sommes parvenus à partir d'un modèle de surface développé en mécanique statistique, à donner une expression de la variation d'entropie associée à l'énergie de liaison de CO dans la cinétique de dissociation thermique. Ce modèle, qui fait intervenir la tension superficielle de la surface, implique un couplage des molécules adsorbées, même si elles sont localisées.

Il était important de rechercher la précision avec laquelle l'expression analytique de $\Delta S/R$ que nous avons trouvée peut représenter nos résultats expérimentaux.

Cette expression $\Delta S/R$ de $\rho = (E/E_1)^2$, où E_1 est l'énergie correspondant à la plus forte liaison de l'oxyde de carbone et du métal, donne une valeur nulle à ΔS pour $\rho = 1$. Cela traduit l'homogénéité de notre surface de référence : nous avions pris cette hypothèse comme base de départ de nos calculs simplement parce qu'il est en pratique impossible de définir en toute rigueur, à chaque instant et à une échelle microscopique, l'état réel d'une surface solide (défauts, dislocations, etc...). Le désordre d'une surface réelle, si faible soit-il se traduira par un élargissement des raies E_1, E_2 ... E_n. Cet élargissement n'est pas nécessairement décelable expérimentalement puisque nous avons montré [21] qu'une variation ΔE égale à 3 R T_i et imputable à l'hétérogénéité de la surface influe déjà sur τ_o de l'équation d'ARRHENIUS ; à titre d'exemple pour le système CO-Ni polycristallin où $E_1 = 2,28$ eV, la précision expérimentale $\pm$ 6 % donne $\Delta E \simeq 0,28$ eV et 3 R $T_i \simeq 0,3$ eV : les deux valeurs sont comparables. D'autre part, nous limitant au niveau E_1, on sait qu'au-dessus de 700 °K on ne peut plus exclure totalement la mobilité de CO sur la surface [94] et le bas de la bande correspondant à E_1 peut être le chemin de réaction privilégié pour la dissociation thermique. Si bien, qu'expérimentalement, on peut s'attendre en général à une valeur ΔS_1 non nulle pour l'énergie E_1 : elle comprendra à la fois la précision expérimentale et le degré d'hétérogénéité de la surface réelle. En première approximation, ΔS_1, négatif, sera un terme additif constant

pour les $\Delta S_i \neq 1$ et nous avons normalisé nos valeurs expérimentales en tenant compte de cette remarque afin de les confronter valablement avec notre modèle.

Le cas de l'interaction de l'oxyde de carbone et du molybdène est particulier puisqu'ici $\Delta S_1 > 0$. Qualitativement cette occurence peut être envisagée à partir de l'ordre des spins électroniques des atomes de surface : comme l'adsorption fixe les électrons du métal, tout se passe comme si l'on abaisse la température du métal dans l'acte d'adsorption. Ce phénomène, utilisé récemment par SELWOOD [96] en tant que technique d'étude de l'adsorption sur les métaux de transition divisés, doit, en dissociation thermique, se traduire par une valeur positive de ΔS_1. Quantitativement, la variation d'entropie d'origine magnétique ($\Delta S_m/R \simeq 0,69$) ne permet pas d'expliquer la valeur expérimentale de $\Delta S/R$ du couple oxyde de carbone-molybdène, même si l'on tient compte de l'erreur expérimentale $\Delta(\Delta S/R)$ de l'ordre de ± 1. Nous devons cependant signaler ici que GERMER a observé, en diffraction d'électrons lents, des arrangements des atomes de surface métallique consécutifs à l'adsorption de l'oxygène sans exclure celle d'autres gaz [97] .

Nous avons tracé à la figure 55 la courbe qui correspond à notre expression analytique de $\Delta S/R$ en fonction du rapport E_i/E_1, et cela pour l'adsorption localisée. Pour chacun des sept couples oxyde de carbone-métal étudiés, les points expérimentaux que nous y reportons correspondent à $(\Delta S_i - \Delta S_1)/R$ où i est l'indice du niveau d'énergie.

La courbure relative au molybdène est plus petite que celle de la courbe calculée. On note aussi que les niveaux intermédiaires de CO-Co (0001) et CO-Ni (110) sont dans la concavité de celle-ci. Enfin les points associés aux valeurs de E/E_1 voisines de 0,1 sont légèrement en-dessous de la courbe calculée et cela doit être rapproché de notre remarque antérieure sur les limites de validité de notre modèle. En pratique, 80 % des points expérimentaux le vérifient à la précision expérimentale près.

Au chapitre précédent nous avons montré que la relation :

$$T_i \# \frac{2}{3} T_m \qquad (99)$$

prévue par notre description de la corrélation énergie-entropie est vérifiée par nos résultats expérimentaux. Sortant du cadre propre à ceux-ci, il nous a paru utile d'examiner les données existantes pour cette corrélation dans des phénomènes de surface différents : l'émission thermo-électronique et l'émission thermo-ionique. A cet égard, bien que cinquantenaire, le mémoire de RICHARDSON [13] déjà cité, exprime la loi de compensation avec la même rigueur que des textes plus récents : il a en outre cette particularité d'offrir des valeurs numériques pour les deux processus. L'émission thermique d'électrons est considérée en fonction de la pollution d'une surface de tungstène par les gaz N_2, H_2 et O_2 ; la valeur de référence du potentiel de sortie φ des électrons dans le vide (surface propre) est également consignée. En faisant correspondre à chaque $\Delta\varphi$ la variation correspondante du logarithme du facteur préexponentiel nous trouvons une valeur de T_i voisine de 2 500 °K. L'émission thermo-ionique étudiée par l'auteur est celle du platine en présence d'hydrogène : on peut déduire pour le platine, de la même manière que précédemment, une température T_i égale à 1 450 °K qui est à moins de

10 % près celle prévue par l'équation (99).

Celle-ci qui finalement résulte de $\frac{\Delta S}{R}$ (ρ) est donc d'une portée générale pour les interactions entre gaz et surfaces métalliques. Compte tenu de ce que T_m est proportionnel à E_m, elle peut être exprimée en termes d'énergie et pour une suite donnée de E, le facteur préexponentiel τ_o de l'équation d'ARRHENIUS devient aussi une mesure de l'énergie de cohésion de la surface nue. Cela suggère une méthode d'étude non destructive des surfaces solides, par exemple celles des oxydes.

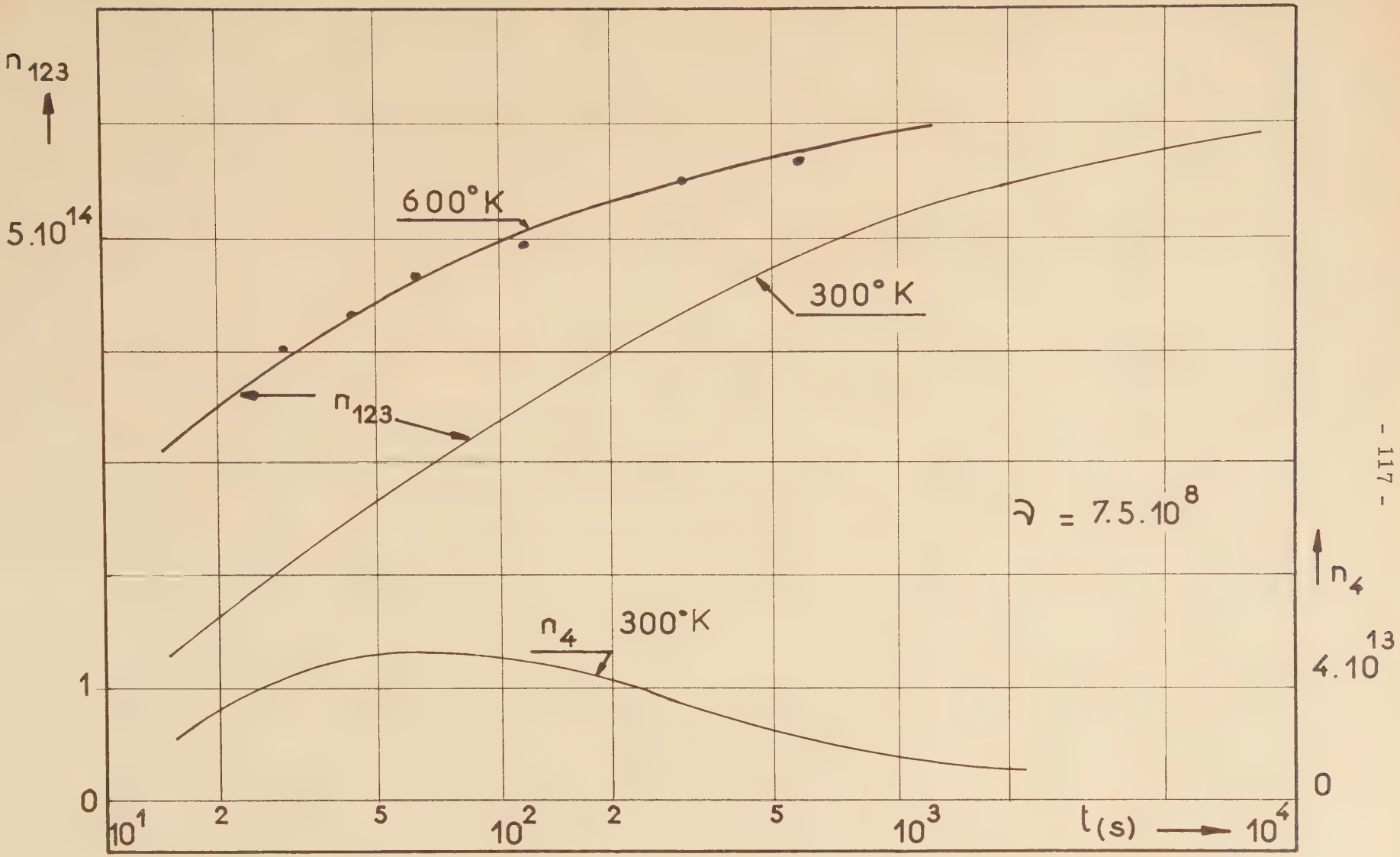


Figure 52 - La capture de l'oxyde de carbone sur le tungstène à 600 °K

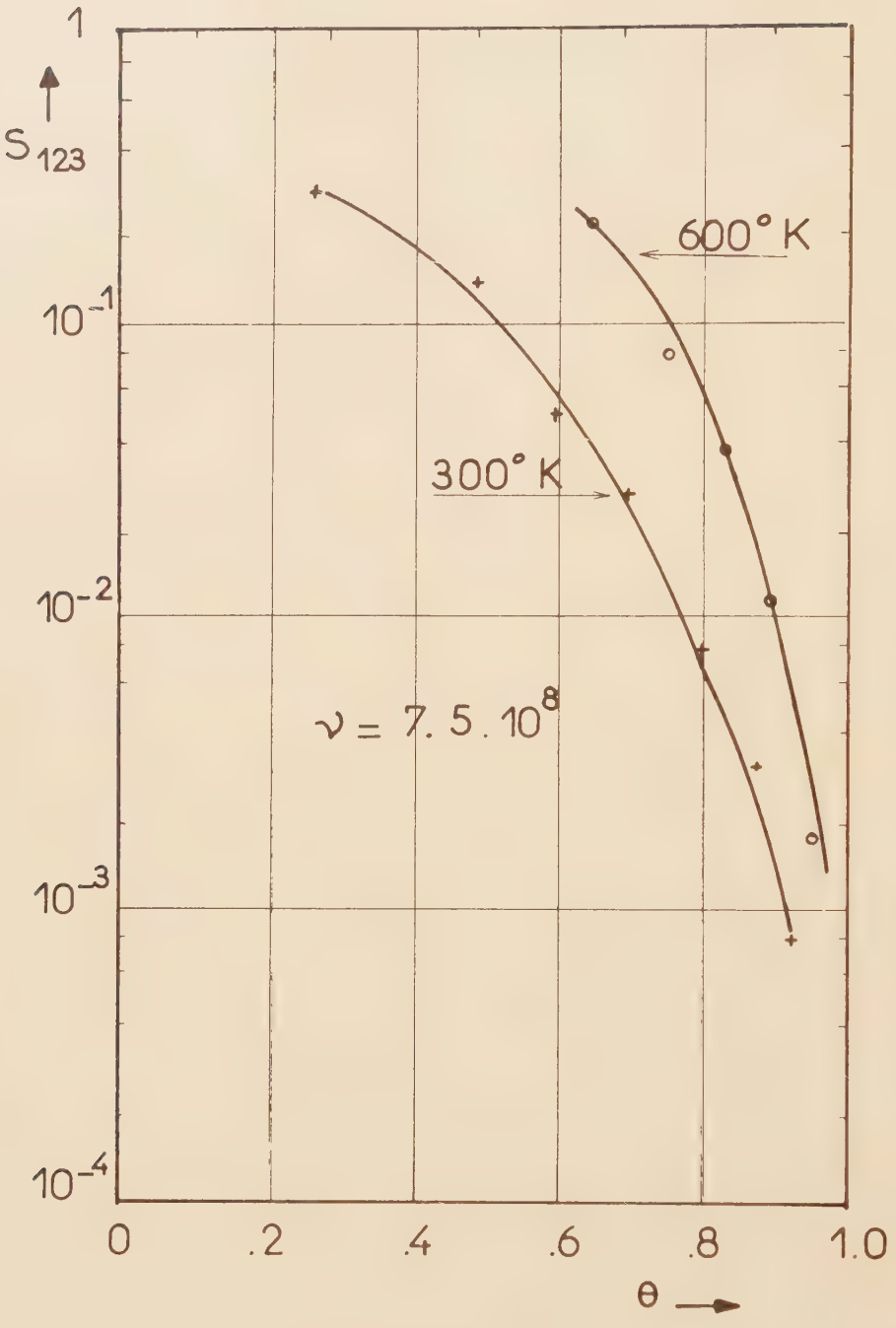
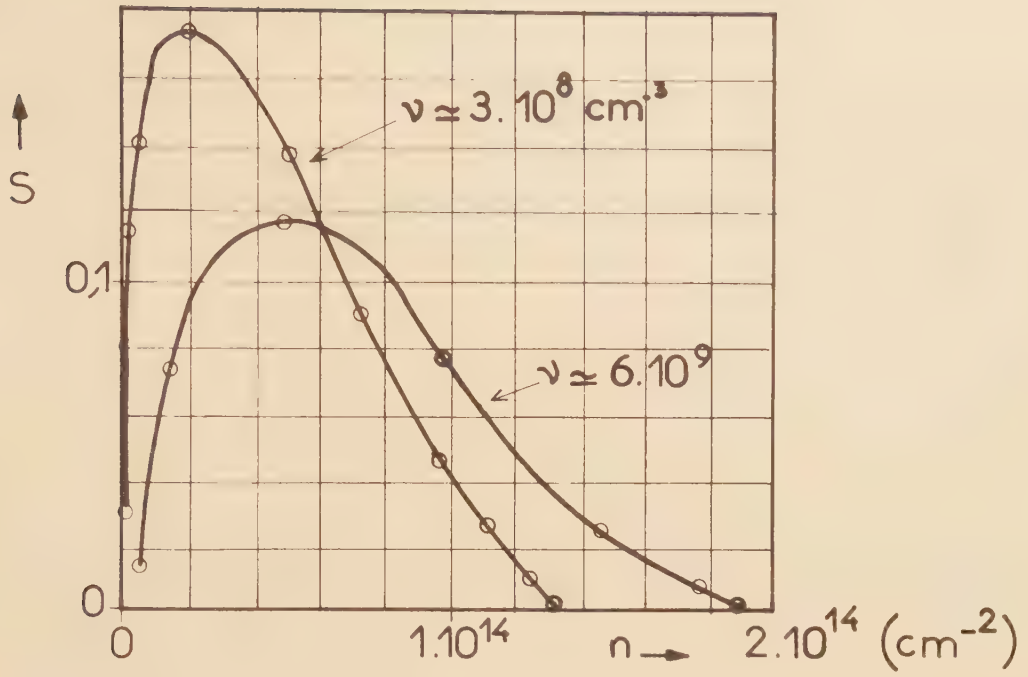


Figure 53 -

Le coefficient de capture de CO sur W pour les taux de couverture supérieurs à 0,2, à 300 et 600 °K.

a)



b)

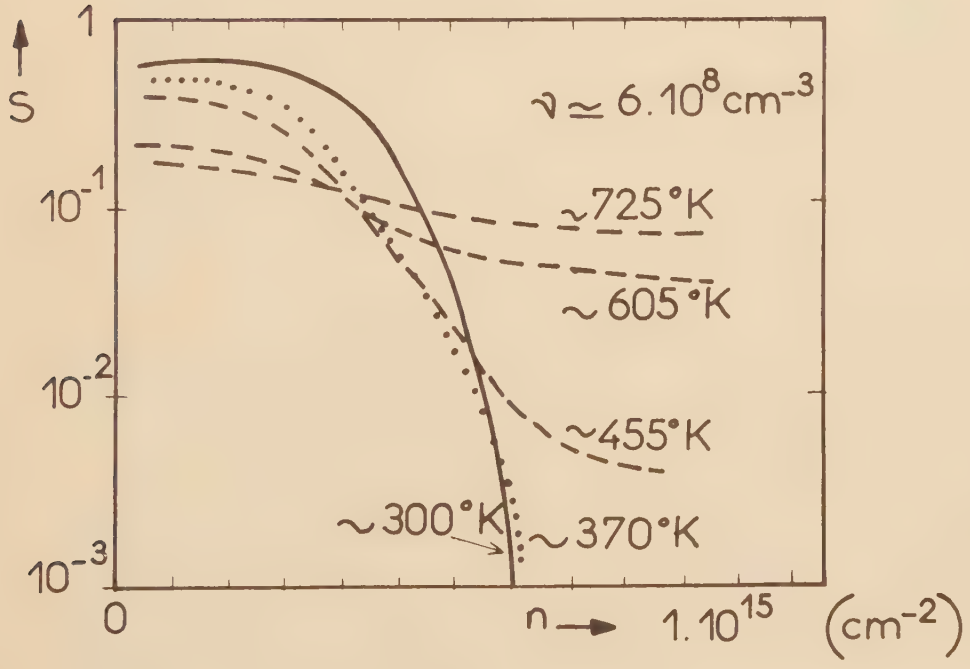


Figure 54 - a) Capture de l'azote par le tungstène (d'après D. ALPERT)

b) Capture de l'azote par le niobium (d'après R.A. PASTERNAK).

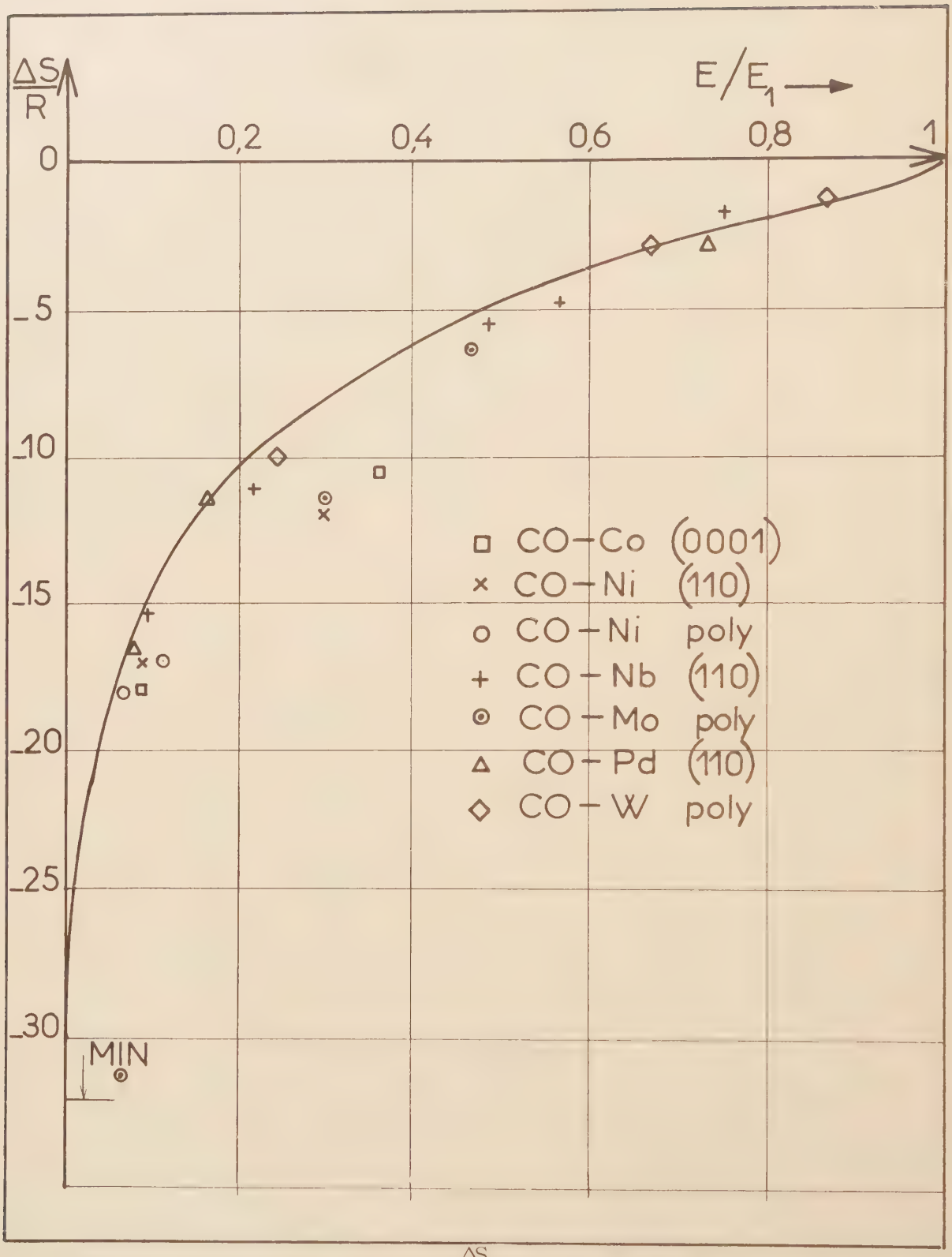


Figure 55 - Comparaison entre la courbe $\frac{\Delta S}{R}$ calculée et les points expérimentaux fonction de l'énergie de liaison de l'oxyde de carbone sur les métaux de transition Co, Ni, Nb, Mo, Pd et W.

CHAPITRE IX
CONCLUSIONS

Au début de ce travail nous souhaitions rechercher à la fois une signification claire de la corrélation entre l'énergie et l'entropie associées à la cinétique des réactions de surface, et une interprétation susceptible de généralisation de la capture de l'oxyde de carbone par les métaux de transition.

Dans le domaine considéré un volumineux dossier de données expérimentales a été constitué depuis plusieurs décades et spécialement au cours de la dernière. S'il s'en dégage des conclusions d'une extrême importance pratique, le fondement élémentaire de celles-ci reste imprécis à beaucoup d'égards : cela provient, du point de vue théorique, des difficultés rencontrées dans le traitement des problèmes à plusieurs corps où de plus certains éléments de symétrie sont perdus. Une autre difficulté non négligeable de caractère expérimental est la facile altération des surfaces d'épreuve d'un même matériau ; ce qui explique une part appréciable de la grande divergence observée en examinant les données expérimentales antérieures. C'est pour cette raison que nous nous sommes astreint à l'emploi des traitements de surfaces et des techniques de l'ultra-vide les plus modernes.

Au fil de l'expérience, les évolutions inverses l'une de l'autre des densités de population des deux niveaux extrêmes d'énergie de liaison et la mise en évidence d'un niveau intermédiaire nous ont imposé un mécanisme de capture de l'oxyde de carbone : dans ce mécanisme les perturbations locales d'états électroniques dues à une liaison d'un atome métallique de surface et d'une molécule d'oxyde de carbone, se reflètent sur les états électroniques des atomes immédiatement voisins - et aussi proches voisins de ceux-ci, si l'on tient compte du domaine de validité de notre modèle pour la corrélation entropie-énergie. C'est là une vérification directe, et à notre connaissance, originale, d'une hypothèse suggérée sous diverses formes par TAYLOR et THON, LOW et DOWDEN. C'est aussi une vérification de la justesse de l'approche théorique qualitative de GRIMLEY.

Le développement analytique de notre modèle conduit à l'équation d'ELOVICH tout en sauvegardant l'interprétation d'un grand nombre de résultats expérimentaux connus pour lesquels aucune décroissance de densité de population n'a été observée : nous pensons que ces résultats doivent être rapportés à la première phase de la cinétique de capture, phase que nous

avons montré pouvoir durer plusieurs heures à la température ambiante. Ce modèle montre aussi qu'au delà d'une certaine valeur très petite de la pression de l'oxyde de carbone au-dessus de la surface du métal, on doit s'attendre à une diminution du coefficient de capture du gaz lorsque l'on fait croître cette pression : c'est le processus de surface qui contrôle l'achèvement de la liaison et nous l'avons vérifié expérimentalement et quantitativement.

Le niveau intermédiaire d'énergie de liaison n'apparaît que pour un taux de couverture de la surface voisin de 0,5, ce qui rend plausible le développement d'une seconde valence des atomes de surface . Son faible taux de croissance, concomitante de la décroissance de la densité de la population la plus faiblement liée, implique une barrière de potentiel élevée : dans le cas du tungstène par exemple l'énergie d'activation correspondante est plus grande que l'énergie de désorption de cette population. Il faut donc prévoir un accroissement du coefficient de capture avec la température de la surface, ce qui a été vérifié. En outre, la forme des spectres de désorption attribue à ce niveau intermédiaire l'essentiel de l'accroissement relatif de la densité de surface et le taux de couverture dépasse la valeur unité. Cette circonstance prolonge un peu le domaine de validité de l'équation d'ELOVICH vers les densités de population élevées.

L'apport expérimental des techniques de bombardement des complexes de surface par des électrons lents a étayé les résultats obtenus par désorption thermique : ces techniques s'éclairent l'une l'autre.

L'étude des ondes de RAYLEIGH à la surface du solide - étude qui à nouveau implique un couplage des complexes superficiels introduits macroscopiquement par l'intermédiaire de l'énergie de liaison de l'oxyde de carbone - nous a permis d'associer une variation d'entropie de surface à la rupture de cette liaison. La corrélation entre l'énergie et l'entropie est vérifiée quantitativement et ne postule pas la mobilité des molécules adsorbées. Son expression analytique nous permet de calculer avec une bonne approximation la température isocinétique de la loi dite de compensation. Celle-là apparaît alors comme l'expression expérimentale de la pente moyenne de l'énergie en fonction de l'entropie et sa valeur est proportionnelle à l'énergie de cohésion des atomes du solide.

Notre conclusion est en résumé la suivante : la capture de l'oxyde de carbone par les atomes de surface des métaux de transition est un phénomène à caractère collectif - où l'on peut distinguer plusieurs niveaux discrets métastables d'énergie.

La corrélation entre énergie et entropie, révélée entre autres par la désorption thermique de l'oxyde de carbone, résulte de ce caractère collectif de la liaison gaz-métal. Quantitativement elle fournit une valeur repère de la cohésion de la surface du solide.

Il nous a été enfin possible d'inclure dans la vérification de notre description plusieurs résultats expérimentaux antérieurs non encore interprétés, ce qui généralise la portée de ce travail.

ANNEXE I
LA VARIATION D'ENERGIE LIBRE EN DESORPTION THERMIQUE.

Dans la théorie des "vitesses absolues de réaction", EYRING [7] montre que si l'on a un corps (AB) susceptible de se dissocier en A et B, il est commode, pour la cinétique, de considérer un état intermédiaire, le complexe activé M^*, tel que :

$$(AB) \rightarrow M^* \rightarrow A + B \qquad (1)$$

La durée de vie moyenne τ de (AB) est donnée par :

$$\tau = \frac{h}{kT} \frac{f_{AB}}{f^*} e^{E/RT} \qquad (2)$$

où h, k, R et T ont leur signification usuelle, E est l'énergie d'activation de la réaction, et f_{AB} et f^* sont respectivement les sommes d'états de (AB) et M^*. Si la pente du chemin de réaction est monotone, E mesure l'énergie de liaison de A à B dans (AB). L'équation (2) est équivalente à :

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\Delta F^*/RT} \qquad (3)$$

où ΔF^* est la variation d'énergie libre du système entre les deux premiers termes de (1) :

$$\Delta F^* = E - T \Delta S^* \qquad (4)$$

Dans la mesure où, expérimentalement, les conditions d'équilibre thermodynamique ne sont pas réalisées et où nous nous limitons à la détermination de τ, la cinétique ne nous dit rien sur l'évolution du système entre le deuxième et le troisième membre de (1). Il nous a donc paru souhaitable de commenter l'équation (4).

Le système que nous considérons est un volume V contenant le corps (AB). La température est uniforme et constante. La dissociation de (AB) donne A (métal) et (B) gaz. La densité ν (cm^{-3}) de B est toujours très petite devant celle qui correspond à sa pression saturante en présence de (AB) à T. Pour simplifier nous admettons en outre que B est monoatomique.

La variation d'énergie libre qui correspond au passage de l'état (AB) à l'état

A + B (B au repos) est de la forme :

$$\Delta F = \Delta U - g_1 kT + g_2 kT \qquad (5)$$

g_1 et g_2 positifs étant associés aux degrés de liberté de B et (AB) respectivement et ΔU étant la variation d'énergie interne. Remarquons que l'on a :

$$E = \Delta U - g_1 kT \qquad (6)$$

Si l'on identifie (5) avec l'écriture formelle de (4) en supprimant l'astérisque, il vient :

$$\Delta S = - k g_2 \qquad (7)$$

De cette relation on peut tirer deux conclusions :

a) ΔS est de signe négatif.

b) $|\Delta S|$ est d'autant plus grand que la densité superficielle n de (AB) est faible. En effet, par molécule B, le nombre d'atomes du réseau A, couplés entre eux et avec la molécule B adsorbée croît comme l'inverse de n du moins aussi longtemps que n n'est pas trop petit. Il en résulte que g_2 dans (7) croît aussi lorsque n diminue.

Si l'on prend maintenant pour le zéro d'entropie, celle qui correspond à la densité maximale n_s de (AB) à la surface, on peut remarquer que la couche complète d'atomes B adsorbés et la couche superficielle de A sont identiques du point de vue de l'entropie. Il est donc légitime de calculer ΔS comme nous l'avons fait au chapitre VII en comparant l'entropie de la surface nue du métal et celle de la couche plus ou moins complète de l'adsorbat.

ANNEXE II
L'EVOLUTION DE LA DENSITE EN PHASE GAZEUSE EN DESORPTION THERMIQUE

Les équations de départ sont :

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau} = 0 \qquad (1)$$

$$T = To + \alpha\, t \qquad (2)$$

$$V = \frac{d\,\nu}{dt} + \frac{Co}{V}\,(\nu - \nu_o) + a\,\frac{dn}{dt} = 0 \qquad (3)$$

qui donnent l'équation (20) du chapitre II :

$$\frac{d^2\,\nu}{dT^2} + \left[\frac{t_c}{\alpha} + \frac{1}{\alpha\,\tau}\left(1 + \alpha\,\frac{d\,\tau}{dT}\right)\right]\frac{d\,\nu}{dT} + \frac{t_c}{\alpha^2\,\tau}\left(1 + \alpha\,\frac{d\,\tau}{dT}\right)(\nu - \nu_o) = 0 \qquad (4)$$

où :

$$t_c = \frac{Co}{V} \qquad (5)$$

Si l'on a plusieurs niveaux d'énergies indépendants dans le temps des mesures, on a autant d'équations (4) que de niveaux, les ν et les τ étant indicés pour chacun d'eux avec l'équation supplémentaire :

$$\nu - \nu_o = \sum_i (\nu_i - \nu_{oi}) \qquad (6)$$

L'indépendance de ces niveaux peut être vérifiée par l'étude d'une succession de cycles thermiques où T est limité supérieurement par valeurs croissantes et aussi, dans une certaine mesure, en faisant varier α .

Revenant, pour simplifier, au cas du niveau unique d'énergie, l'équation (4) en fournit deux autres :

- pour $\frac{d^2\,\nu}{dT^2} = 0$ qui correspond au premier point d'inflexion de ν (T)

dans le sens des T croissants,

- pour $\frac{d\nu}{dT} = 0$ qui correspond au maximum du pic de désorption.

Compte tenu de ce que la courbe ν (T) est donnée directement par un enregistreur X-Y, que la dérivation électronique est aussi directement enregistrée sur un appareil analogue, les valeurs caractéristiques de ν, $\frac{d\nu}{dT}$, $\frac{d^2\nu}{dT^2}$, T_1, et T_2 correspondant respectivement à $\frac{d^2\nu}{dT^2} = 0$ et $\frac{d\nu}{dT} = 0$ sont connues avec précision.

Les deux équations tirées de (4) dans ces conditions sont :

$$\frac{\tau_1}{1 + \alpha \left(\frac{d\tau}{dT}\right)_1} = - \left[\frac{1}{t_c} + \frac{\nu_1 - \nu_o}{\alpha \left(\frac{d\nu}{dT}\right)_1}\right] = - A \qquad (7)$$

$$\frac{\tau_2}{1 + \alpha \left(\frac{d}{dT}\right)_2} = - \frac{t_c}{\alpha^2} \frac{\nu_2 - \nu_o}{\left(\frac{d^2\nu}{dT^2}\right)_2} = - B \qquad (8)$$

Par ailleurs :

$$\frac{d\tau}{dT} = - \frac{E}{RT^2}\left(1 + \frac{RT}{E}\right)\tau = - C\,\tau \qquad (9)$$

et des trois équations précédentes on tire :

$$\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \log_e \left[\frac{AT_1}{BT_2} \frac{1 - \alpha B C_2}{1 - \alpha A C_1}\right] \qquad (10)$$

qui définit complètement E. On peut alors calculer ΔS et par suite τ_o de l'équation d'ARRHENIUS.

Une deuxième méthode de calcul de E consiste à utiliser deux fois l'équation (7) avec deux valeurs différentes de α, correspondant à T et T' pour $\frac{d^2\nu}{dT^2} = 0$. On a alors immédiatement :

$$\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) = \log_e \left[\frac{AT}{A'T'} \frac{1 - \alpha' A'C'}{1 - \alpha AC}\right] \qquad (11)$$

Enfin il est possible de calculer E à partir de (7) et (3) en éliminant n, si l'on remarque que an_1 est égal à an_o diminué de l'intégrale du pompage de T = To à T = T_1 et de la quantité V ($\nu_1 - \nu_o$). En approximant raisonnablement cette intégrale on a :

$$\tau_1 = (\nu_2 - \nu_1)\left[1 + \frac{t_c}{\alpha} \frac{T_2 - T_1}{2} \frac{\nu_2 + \nu_1}{\nu_2 - \nu_1} \alpha \frac{d\nu}{dT} + t_c (\nu_1 - \nu_o)\right]^{-1} \qquad (12)$$

et en posant :

$$\xi = \frac{t_c}{a}\left[(\nu_1 - \nu_o)\left(\frac{d\nu}{dT}\right)^{-1} + (\nu_2 - \nu_1)\ \frac{d\nu}{dT} + \frac{t_c}{a}(\nu_1 - \nu_o)\right]^{-1} - \frac{T_2 - T_1}{2}\ \frac{\nu_2 + \nu_1}{\nu_2 - \nu_1}\Bigg] \qquad (13)$$

il vient :

$$\left(1 + \frac{RT_1}{E}\right)\frac{E}{RT_1^2} = (1 + \xi)\left[\frac{1}{\nu_2 - \nu_1}\left(\frac{d\nu}{dT}\right)_1\right] \qquad (14)$$

équation qui à nouveau détermine E d'après les données expérimentales :

Comme il faut s'y attendre ξ est un terme correcteur d'autant plus petit que le débit de pompage C_o l'est et que la dérivée a de T (t) est grande.

Ces trois méthodes de calcul de E, indépendantes, permettent le contrôle des grandeurs expérimentales.

ANNEXE III

LE MONTAGE D'ETUDE DE L'INTERACTION OXYDE DE CARBONE-TUNGSTENE POLYCRISTALLIN

Pour cette étude, essentiellement de contrôle, nous avons utilisé une cellule strictement identique à celle d'une jauge à ionisation de type BAYARD-ALPERT, à deux filaments de tungstène.

La cellule est, bien entendu, reliée à une rampe de pompage (pression de base $\simeq 10^{-8}$ Pascal) et à un spectromètre de masses à secteur magnétique.

L'un des filaments est utilisé comme échantillon. Il peut être chauffé par effet Joule jusqu'à 2 300 °K. L'obtention d'une surface propre est du reste assurée par chauffage à cette température pendant des périodes de deux heures espacées de quelques minutes à 10^{-7} Pascal environ.

Les autres électrodes de la cellule, fonctionnant en jauge à ionisation donnent l'évolution de ν pendant un cycle de désorption de l'oxyde de carbone adsorbé sur l'échantillon. La montée en température de ce dernier est linéaire à l'aide d'un circuit électronique ou l'élément essentiel est un pont de Wheatstone dont l'un des bras est une résistance $Z = Zo + \beta t$. On néglige ainsi le terme en T^2 dans la résistance du fil de tungstène. Au-dessus de 1 000 °C, l'étalonnage du système par pyrométrie optique apporte des corrections inférieures à 4 % dans la linéarité de T du tungstène en fonction du temps. Le temps de montée en température est 30 secondes, la température maximale T_f pouvant être réglée d'une manière continue de 1 000 à 2 300 °K.

Le potentiel de l'échantillon de tungstène est celui de la grille de la jauge à ionisation ce qui en principe introduit une désorption électronique : il a été facile de vérifier que celle-ci restait absolument négligeable devant la désorption thermique dans nos conditions expérimentales.

Malgré sa simplicité ce dispositif nous a fourni un nombre appréciable d'informations sur la cinétique de capture de l'oxyde de carbone.

REFERENCES

[1] J.E. GERMAIN
Catalyse hétérogène, Dunod, Paris (1959)

[2] H.S. TAYLOR et N. THON,
J. Am. Chem. Soc., 74, 4169-4173 (1952)

[3] P.T. LANDSBERG
J. Chem. Phys., 23, 6, 1079-1087 (1955)

[4] M.J.D. LOW
Chem. Rev. USA., 60, 3, 267-311 (1960)

[5] R.W. ZWANZIG
J. Chem. Phys., 32, 4, 1173-1177, (1960)

[6] B. Mc CAROLL et G. ERLICH
J. Chem. Phys., 38, 2, 523-432 (1963)

[7] S. GLASSTONE, K. LAIDLEY et H. EYRING
The theory of rate processes, Mc Graw Hill, N.Y. (1941)

[8] H. EYRING, D. HENDERSON, B. STOVER et E. EYRING,
Statistical mechanics and dynamics, Wiley, N.Y. (1964)

[9] D.O. HAYWARD et B.M.W. TRAPNELL,
Chemisorption, 2ème ed., Butterworths, London (1964)

[10] G.E. MOORE
J. Appl. Phys., 32, 7, 1241-1251 (1961)

[11] U.A. ARIFOV,
Isvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. fiz., 20, 1165 (1956)

[12] W.J. LANGE et H. RIEMERSMA,
Trans. 9th Vac. Symp. AVS., 167-170, Pergamon, London - (1962)

[13] O.W. RICHARDSON
Proc. Roy. Soc., A 91, 524-535 (1915)

[14] A.A. BALANDIN,
Adv. in Catalysis, 10, 96-127, Acad. Press. (1958)

[15] F.H. CONSTABLE
Proc. Roy. Soc., A 108, 355-378 (1925)

[16] E. CREMER
J. Chim. Phys., 47, 439 (1950)

[17] E. CREMER
Adv. in Catalysis, 7, 75-91 (1955)

[18] J.W. TRISHKA
J. Chem. Phys., 39, 5, 1357-1359 (1963)

[19] M.O. SCHEER et J. FINE
J. Chem. Phys., 39, 7, 1752-1755 (1963)

[20] M. KAMINSKY
4th Annual Symp. WSU, (1966)

[21] D.A. DEGRAS
Trans. 3rd Inter. Vac. Cong. Stuttgart 1966 (sous presse) Pergamon, London - CEA-PA/RT 158

[22] D.A. DEGRAS
CEA-PA/RT 197, à paraître dans J. Chim. Phys.

[23] J.H. DE BOER
Electron emission and adsorption phenomena, University Press, Cambridge (1935)

[24] D.D. ELEY et D.R. ROSSINGTON,
Chemisorption, 137-151, Buterworths, London (1957)

[25] J.A. DILLON
Trans. 8 th Vac. Symp., AVS, 113-118, Pergamon, London (1962)

[26] P.A. REDHEAD
Trans. Faraday Soc., 57, 641-656 (1961)

[27] G. ERLICH
J. Appl. Phys., 32, 1, 4-15 (1961)

[28] R.V. CULVER et F.C. TOMPKINS
Adv. in Catalysis, 9, 67-131, Acad. Press, (1959)

[29] G. ERLICH,
3 rd Cong. Catalysis, I, 113-145, North Holland, Amsterdam (1965)

[30] R.J. ZOLLWEG,
Surface Sc., 2, 409-417 (1964)

[31] B.D. POWER
High Vacuum Pumping Equipment, Chapman and Hall (1966)

[32] D.A. DEGRAS
Le Vide, 268-276 (1958)

[33] R.M. OMAN et J.A. DILLON
Surface Sci., 2, 227-235 (1964)

[34] J.P. FREYTAG et A. SCHRAM
Nuovo Cimento, Suppl. Vol. 1, 405-417 (1963)

[35] W.D. DAVIS et T.A. VANDERSLICE
Trans. 7th Vac. Symp. AVS, 417-420, Pergamon, London (1961)

[36] D.A. DEGRAS,
20ème Cong. Int. Chim. Pure et Appli. A 35, Moscou (1965)

[37] D.A. DEGRAS, J. LECANTE,
7ème Conf. Int. des Gaz Ionisés, 2.1.1. (2) (sous presse), Belgrade (1965)

[38] D.A. DEGRAS,
Symp. Elec. Vac. Phys., 101-111, Akad. Kiado, Budapest (1963)

[39] A. KLOPPER et W. SCHMIDT
Vacuum, 10, 363 (1960)

[40] P.A. REDHEAD
Symp. Elec. Vac. Phys., 89-100, Akad. Kiado, Budapest (1963)

[41] D. ALPERT
Le Vide, 97, 19-35 (1962)

[42] R.L. POWELL et al.
Temperature, Vol. 3, 2, Reinhold, N.Y. (1962)

[43] American Inst. Phys. Handbook, 2nd ed. Mc. Graw Hill (1963)

[44] R.A. PASTERNAK et R. GIBSON
Acta Metallurgica, 13, 1031-1038 (1965)

[45] L.E. ORGEL
Chimie des métaux de transition, Dunod, Paris (1964)

[46] C.A. COULSON,
Valence, Oxford Univ. Press (1965)

[47] G. BLYHOLDER
J. Phys. Chem., 68, 2772-2778 (1964)

[48] R.P. EISCHENS et W.A. PLISKIN
Adv. in Catalysis, 10 (1958), voir aussi Z. Phys. Chem (Frankfurt), 24, 11 (1960)

[49] J.T. YATES and C.W. GARLAND
J. Phys. Chem., 65, 617-624 (1961)

[50] J.T. YATES, TH. MADEY, R.C. STERN
Bull. Am. Phys. Soc., II, 10, n° 1, 69 (1964)

[51] K.F. WOJCIECHOWSKI
Proc. Phys. Soc., 87, 2, 656, 583-585 (1966)

[52] L. PAULING
The nature of chemical bond, Cornell, (1960)

[53] D.P. STEVENSON
J. Chem. Phys., 23, 203 (1955)

[54] Ch. KITTEL
Introduction to Solid state physics, Wiley, N.Y. (1960)

[55] GORBUNOV
Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 161, 5, 1121-1123 (1965)

[56] KEN ICHI TANAKA et KENZI TAMARU
J. Catalysis, 2, 366-370 (1963)

[57] W.M.H. SACHTLER
3rd Inter. Vac. Cong. Stuttgart, 1, 42-50 (Pergamon 1966)

[58] P.A. REDHEAD
Appl. Phys. Letters, 4, 9, 166-167 (1964)

[59] O. BEECK
Adv. in Catalysis, 2, 151, Acad. Press, N.Y. (1950)

[60] T.E. CRANSHAW, C.E. JOHNSON, M.S. RIDOUT
Phys. Letters, 2, 97-99 (1966)

[61] R. KLEIN et J.W. LITTLE
Surface Sci. 2, 167-176 (1964)

[62] P.A. REDHEAD,
Trans. 6 th Nat. Vac. Symp. AVS, 12-15, Pergamon (1960)

[63] L.J. RIGBY
Can. J. Phys. 42, 1256-1269 (1964)

[64] G. ERLICH
Brit. J. Appl. Phys., 349-364 (1964)

[65] O. BEEK et A.W. RITCHIE
Dis. Faraday Soc., 88, 159-166 (1950)

[66] H. LEIDHEISER and A.T. GWATHMAY
J. Chem. Am. Soc. 70, 1206-(1948)

[67] LICHTMAN, QUISTAN et KIRST
Surface Sci. 5, 121-136 (1966)

[68] J.K. ROBERTS et A.R. MILLER
Cambridge Phil. Soc., 25, p. 293 (1939)

[69] M.A. COOK et A.G. OBLAD
Ind. Eng. Chem., 45, 1456 (1953)

[70] D.A. DOWDEN
J. Chem . Soc., 242-265 (1950)

[71] P.L. JONES et B.A. PETHICA
Proc. Roy Soc., A 256, 454-469(1960)

[72] P. KISLIUK
J. Phys. Chem. Solids, 3, 95-101 (1957)

[73] DEN BENSTEN, FOX et SELWOOD
J. Phys. Chem., 66, 450-453 (1962)

[74] D.A. DEGRAS, L.A. PETERMAN, et A. SCHRAM
AVS. Trans. Los Angelès, 497-501, Mc Millan (1963)

[75] J.R. YOUNG
J. Appl. Phys., 31, 921 (1960)

[76] D. MENZEL et R. GOMER
J. Chem. Phys., 41, 11, 3311-3328 (1964)

[77] D. MENZEL et R. GOMER
J. Chem. Phys., 41, 11, 3329-3351 (1964)

[78] E.E. DONALDSON
Annual Report RLO 1548-3, WSU (Déc. 1965)

[79] M. KAMINSKY
Atomic and and Ionic impact phenomena on metal surfaces, Springer Verlag, Heidelberg (1965)

[80] T.B. GRIMLEY
J. Phys. Chem. Sol., 14, 227-232 (1960)

[81] I. TAMM
Phys. Z Sowjet, 1, 733 (1932)

[82] W. SCHOCKLEY
Phys. Rev. 56, 317 (1939)

[83] K. ARTMANN
Z. Phys. 131, 224 (1952)

[84] G.M. SCHWAB
Trans. Faraday Soc., 42, 689-697 (1964)

[85] H.H. STORCH
J. Amer. Chim. Soc., 57, 1395-1398 (1935)

[86] A.I. BURSHTEIN et alii
Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 153, 4, 852-854 (1963)

[87] A. COUPER et D. ELEY
Proc. Roy. Society, A 211, 544-563 (1952)

[88] C. KEMBALL,
Proc. Roy. Soc., A 217, 376-389 (1953)

[89] C. EXNER
Collect. Czecholov. Chem. Comm., 29, 1094-1113 (1964)

[90] S.Z. ROGINSKII et Yu L. KHAIT
Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 7, 1198-1205 (1961)

[91] V.S. KOUZNETZOV
Cinétique et Catalyse, 5, 2, 277-283 (1964) (en russe)

[92] Lord RAYLEIGH
Proc. London Math. Soc., 17, 4 (1887)

[93] R.F. WALLIS
Surface Sci., 2, 146-155 (1964)

[94] R. GOMER
J. Chem. Phys., 28, 1, 168 (1958)

[95] D.A. DEGRAS
C.R. Acad. Sci., 262, 25, 1737-1738 (1966)

[96] P.W. SELWOOD
Adsorption and Collective paramagnetism Acad. Press (1962)

[97] L.H. GERMER, A.U. Mc RAE, et C.O. HARTMAN
J. Appl. Phys., 32, 11, 2432-2439 (1961).

Manuscrit reçu le 8 Novembre 1966

TABLE DES MATIERES.

	Pages
CHAPITRE I - Introduction	
- Les interactions entre les gaz et les solides	3
- La cinétique de capture	3
- La dissociation du complexe gaz-métal	4
- Les objectifs de l'étude.	5
CHAPITRE II - Principe et nature des déterminations expérimentales	
- La dissociation thermique du complexe gaz-métal	7
. Volume fermé	7
. Volume évacué	9
- La dissociation électronique du complexe gaz-métal	10
- La réflexion des électrons lents	10
- La cinétique de capture de CO.	11
CHAPITRE III - Les montages expérimentaux	
- La dissociation thermique	13
. Cellule de mesure	13
. Système de pompage	14
. Sources de gaz	14
. Les métaux et la préparation des surfaces	15
. L'ensemble électronique	16
- La désorption par bombardement d'électrons	17
. Cellules de mesure	17
. Système de pompage	18
. Electronique associée	18
- La réflexion des électrons lents	19
- Remarques générales sur les dispositifs expérimentaux.	19

Pages

CHAPITRE IV - Les valeurs expérimentales des paramètres de l'interaction CO-métal

- L'oxyde de carbone et le nickel polycristallin 39
- L'oxyde de carbone et la face (110) du nickel 40
- L'oxyde de carbone et la face (0001) du cobalt 42
- L'oxyde de carbone et la face (110) du palladium 43
- L'oxyde de carbone et le molybdène polycristallin 44
  . La dissociation du complexe gaz-métal par voie thermique 44
  . La dissociation du complexe gaz-métal par bombardement d'électrons 46
  . La reflexion des électrons lents sur CO adsorbé 50
- L'oxyde de carbone et la face (110) du niobium 50
- L'oxyde de carbone et le tungstène polycristallin 51
- Les paramètres de la relation d'ARRHENIUS 52

CHAPITRE V - Les caractères généraux de l'interaction entre l'oxyde de carbone et les métaux de transition

- Introduction 81
- Les liaisons CO-métal 81
- Les entropies 84
- La cinétique de capture 85
- L'interaction des électrons lents (désorption) 88
- L'interaction des électrons lents (réflexion) 90
- Conclusions 91

CHAPITRE VI - La capture superficielle de l'oxyde de carbone

- Introduction 95
- Les équations de la cinétique de capture 96
- Influence de la température sur le coefficient de capture 98
- Commentaires 99

CHAPITRE VII - La corrélation énergie-entropie

- Introduction 101
- Description du modèle de surface 102
- La fonction de Helmoltz de la surface 103
- L'entropie 105
- La corrélation énergie-entropie 108
- Conclusions. 109

CHAPITRE VIII - Le contrôle expérimental de la représentation des interactions

- L'adsorption 111
  . L'oxyde de carbone et le nickel 111
  . L'oxyde de carbone et le tungstène 112

Pages

.L'azote et le tungstène ou le niobium 113

- La corrélation énergie-entropie 114

CHAPITRE IX - Conclusions 121

X. ANNEXES

1 - La variation d'énergie libre en désorption thermique 123

2 - L'évolution de la densité gazeuse ν en désorption thermique 125

3 - Le montage d'étude W-CO. 128

XI. REFERENCES. 129

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

" LES LASERS MOLECULAIRES

EN INFRA-ROUGE LOINTAIN "

Vu et approuvé
ORSAY le 24 Novembre 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BERGERARD

Vu
et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de Paris
Jean ROCHE

Numéro d'inscription aux
Archives originales du
Centre de Documentation
du C.N.R.S. : A.O. 1217